ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut. professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et **AUDOUIN**. ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique ; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle ; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chim. organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie ; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz ; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié ; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal ; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Éc. polytech.
CUMENGE, ingén. en chef des mines ; **CURIE** (J.), maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État ; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État ; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profess. à la Faculté des sciences de Caen ; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique ; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire ; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences ; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal ; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines ; **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain ; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne ; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
UNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm. ; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE. ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIE, pharm. en ch. de l'hôpital Necker ; **LODIN**, ing. des mines ; **MALLARD**, profess. à l'Ecole des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique ; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum ; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique ; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique ; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal ; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINAY, directeur des usines de prod. chim. du Midi ; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel ; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie ; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse ; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy ; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État ; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille ; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie ; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie ; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

TOME VIII — CHIMIE ORGANIQUE

7e FASCICULE

Amides

2e PARTIE. — SÉRIE AROMATIQUE

Par M. CHASTAING

Pharmacien en chef à l'hôpital de la Pitié

PARIS
Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
49, Quai des Augustins, 49

1889

AMIDES

PAR

M. P. CHASTAING
Pharmacien de l'hôpital de la Pitié

DEUXIÈME FASCICULE

AMIDES AROMATIQUES

DESCRIPTION DES AMIDES AROMATIQUES

Il a été parlé de ces amides dans le premier fascicule (voy. AMIDES, 1[er] fasc., *Généralités*, p. 105 et suivantes ; p. 205 et 206). Ce qui a été dit dans le premier fascicule nous dispense de toutes considérations générales.

Nous adoptons pour les amides aromatiques l'ordre descriptif suivant :

1° Amides des acides aromatiques à fonction simple. Alcalamides formés par ces mêmes acides et les amines de la série grasse ;

2° Amides des acides aromatiques à fonction complexe. Alcalamides de ces mêmes acides et des amines de la série grasse ;

3° Amides des composés sulfonés ;

4° Amides des phénols amidés ;

5° Alcalamides dérivés des amines aromatiques ;

6° Urées aromatiques, et amides aromatiques s'y rattachant directement ;

7° Composés diazoïques ;

8° Matières albuminoïdes.

CHAPITRE PREMIER

AMIDES DES ACIDES AROMATIQUES MONOBASIQUES A FONCTION SIMPLE

I

AMIDES DE L'ACIDE BENZOIQUE $C^{14}H^6O^4$.

BENZAMIDE.

Éq... $C^{14}H^7AzO^2 = C^{14}H^5O^2.AzH^2$.
At... $C^7H^7AzO = C^7H^5O.AzH^2$.

Le benzamide a été découvert par Liebig et Wœhler, qui l'obtinrent en faisant passer du gaz ammoniac sec dans du chlorure benzoïque pur. Les modes de formation de cet amide sont tout à fait analogues à ceux qui donnent les amides des acides gras.

Formation. — 1° On fait agir le gaz ammoniac sur le chlorure benzoïque (Liebig, Wœhler);

2° On fait agir l'ammoniaque sur l'acide benzoïque anhydre;

3° Par action de l'ammoniaque sur l'éther benzoïque; réaction se produisant lentement à froid;

4° En mélangeant le chlorure benzoïque au carbonate d'ammoniaque sec;

5° En chauffant à 150-170 degrés molécules égales d'acide benzoïque et de sulfocyanate d'ammoniaque (Kekulé);

6° En faisant bouillir l'acide hippurique avec de l'eau et de l'oxyde puce de plomb jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique (Fehling, Schwartz);

7° On l'obtiendrait encore en distillant un mélange de benzoate de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque, d'après M. Petersen; mais, d'après M. Head, cette réaction ne produirait pas de benzamide;

8° On verse du benzonitrile dans une dissolution alcaline d'eau oxygénée (Radziszewsky).

Préparation. — On prépare le benzamide par action de l'ammoniaque sur l'éther benzoïque. A froid, la réaction demande plusieurs mois pour s'effectuer. En chauffant en tubes scellés à une température supérieure à 100 degrés, la réaction s'effectue rapidement.

La méthode de Liebig et Wœhler permet d'obtenir à l'état de benzamide une partie du chlorure benzoïque sur lequel on a fait passer un courant de gaz ammoniac sec. Le chlorure benzoïque absorbe le gaz ammoniac avec dégagement de chaleur et en se transformant en une masse blanche solide. L'eau froide enlève à la masse du chlorhydrate d'ammoniaque. Puis on dissout le benzamide dans l'eau chaude, qui l'abandonne par refroidissement à l'état de cristaux.

Il est préférable d'utiliser la réaction du carbonate d'ammoniaque sec sur le chlorure benzoïque, réaction qui s'effectue en triturant le chlorure benzoïque avec un excès de carbonate d'ammoniaque. On chauffe ensuite légèrement pour achever la réaction et on lave à l'eau froide pour séparer le chlorhydrate d'ammoniaque et l'excès de carbonate (Gerhardt et Chiozza).

Propriétés. — Le benzamide cristallise en prismes rhomboïdaux droits fusibles à 115 degrés, à 125-128 degrés (Schiff, Tassinari), nacrés et transparents, de densité 1,341 à 4 degrés et qui peuvent distiller sans altération, ou plus exactement en donnant un peu de benzonitrile.

On peut obtenir soit des cristaux brillants par un refroidissement brusque, soit des aiguilles soyeuses par un refroidissement lent. Dans ce dernier cas, ces aiguilles soyeuses s'accompagnent, au bout de plusieurs jours, de gros cristaux qui se forment en certains points de la masse cristalline qui tend à éprouver en totalité cette modification.

Il est facilement soluble dans l'eau bouillante, l'éther bouillant et l'alcool; il n'est pas attaqué à froid par les alcalis en vertu de la réaction générale qui représente l'action des alcalis sur les amides. L'alcali n'agit qu'à l'ébullition.

Les acides agissent comme les alcalis, mais peuvent se combiner au benzamide.

Il forme avec les halogènes soit des produits d'addition, soit des produits de substitution. L'hydrogène naissant, en solution éthérée, acide ou alcaline, le transforme en alcool benzylique.

Il perd facilement H^2O^2, ce qui donne le benzonitrile, réaction qui s'effectue sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre, du perchlorure de phosphore, de la baryte caustique, etc.

Le benzamide chauffé avec du chlorure benzoïque, ou de l'anhydride benzoïque, ou du chlorure de cyanogène $(C^2AzCl)^3$, donne également du benzonitrile (Senier, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 311) :

$$(C^2Az.Cl)^3 + 3(C^{14}H^7O^2.AzH^2) = 3\,C^{14}H^5Az + (C^2AzHO^2)^3 + 3\,HCl.$$

A 130 degrés, le nitrite d'éthyle le transforme en éther éthylbenzoïque (Meyer, Stüber, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CLXV, p. 186) :

$$C^{14}H^7O^2.AzH^2 + C^4H^5.AzO^4 = C^{14}H^5O^4.C^4H^5 + Az^2 + H^2O^2.$$

Chauffé à l'ébullition avec du phénol, il donne de l'ammoniaque et du phénylbenzoate (Guareschi, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CLXXI, p. 141).

Le brome donne avec le benzamide un composé instable; quand on le fait agir en présence d'eau à 120 degrés, il y a production d'acide tribromobenzoïque (Friedburg, Reinecke).

L'oxychlorure de carbone à 160 degrés, 170 degrés donne du gaz carbonique, du chlorure d'ammonium, du benzonitrile, de la cyaphénine et de la dibenzoylurée (Schmidt, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. V, p. 35).

En sa qualité d'amide, c'est-à-dire de composé incomplet, le benzamide donne des sels. Les principaux sont les suivants :

SELS DE BENZAMIDE ET PRODUITS D'ADDITION

CHLORHYDRATE DE BENZAMIDE.

Éq... $C^{14}H^7AzO^2.HCl$.
At... $C^7H^7AzO.HCl$.

On a représenté aussi ce composé par la formule douteuse,

At... $C^6H^5.C(AzH^2)(OH)Cl$,

que nous ne discuterons pas.

Formation. — On fait dissoudre le benzamide dans de l'acide chlorhydrique très concentré et chauffé (Dessaignes). Le chlorhydrate se dépose par refroidissement en longs prismes, qui se décomposent facilement en perdant de l'acide chlorhydrique.

On dirige du gaz chlorhydrique dans des mélanges à molécules égales de benzonitrile et d'eau, ou de benzonitrile, d'eau et d'acide acétique (Pinner, Klein, *Ber. der. deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 1897, t. XI, p. 10).

Propriétés. — Il cristallise en prismes allongés, qui abandonnent facilement à l'air la totalité de leur acide chlorhydrique. *Un sesquichlorhydrate,*

$3C^{14}H^7AzO^2.2HCl$,

se forme, d'après E. Meyer, quand on chauffe le benzamide et de l'éther éthylchloroformique.

Aiguilles fusibles à 178 degrés, solubles dans la benzine et dans l'alcool.

BENZAMIDE-MERCURIQUE.

Éq... $C^{14}H^6HgAzO^2$.
At... $(C^7H^6AzO)^2Hg$.

Ce composé a été également préparé par Dessaignes. On l'obtient en faisant dissoudre l'oxyde mercurique dans une solution de benzamide. La masse de

cristaux formée est traitée par l'alcool bouillant, qui les abandonne par le refroidissement. Ces cristaux fondent à 222-224 degrés (Oppenheim).

Le sulfure de carbone, même à basse température, en sépare du benzamide, du benzonitrile, du sulfure de mercure et de l'oxysulfure de carbone.

BROMURE DE BENZAMIDE.

Éq... $C^{14}H^7AzO^2.Br^2$.
At... $C^7H^7AzO.Br^2$.

Ce bibromure a été préparé par Laurent en faisant dissoudre le benzamide dans le brome ; dissolution qui s'effectue sans formation d'acide bromhydrique. La solution dépose au bout de quelques jours des cristaux de bromure de benzamide.

Ce corps est très peu stable, car l'eau ou l'ammoniaque le décomposent pour régénérer du benzamide.

Cristaux rouge brun, dont l'ammoniaque sépare immédiatement le benzamide.

A côté de ces composés il en existe d'autres formés par substitution de Cl à H. L'iode donne un produit analogue; les vapeurs nitreuses substituées de même à un équivalent d'hydrogène engendrent le nitrobenzamide, qui, par réduction, donnera l'amidobenzamide.

Chlorobenzamide, $C^{14}H^6ClAzO^2$.—Il se produit lorsqu'on dissout le chlorure de benzoyle chloré dans la solution d'ammoniaque concentrée.

Les lames cristallines de chlorobenzamide sont reprises par l'eau ou l'alcool dans lesquels on les fait cristalliser.

Corps insoluble dans l'eau froide, fusible à 122 degrés.

Le chlorure *para*chlorobenzoïque traité par l'ammoniaque donnerait le parachlorobenzamide fusible à 139 degrés.

BENZOYLCHLORAMIDE.

Éq... $C^{14}H^6ClAzO = C^{14}H^5O^2.AzHCl$.
At... $C^7H^5O.AzHCl$.

Dans une solution aqueuse et acétique de benzamide, on ajoute un peu d'une solution concentrée de chlorure de chaux et on agite avec de l'éther. La solution aqueuse est agitée de nouveau avec la solution de chlorure de chaux, et reprise encore par l'éther. La solution éthérée est évaporée, le résidu est cristallisé dans l'eau (Bender, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 2274).

Il cristallise dans l'eau en longs prismes fusibles à 116 degrés.

NITROBENZAMIDE.

Éq... $C^{14}H^6(AzO^4)AzO^2$.
At... $C^7H^6(AzO^2)AzO$.

Préparation. — Ce composé se prépare en dissolvant l'éther nitrobenzoïque dans l'alcool et en le décomposant par l'ammoniaque aqueuse en quantité telle qu'on ne précipite pas l'éther nitrobenzoïque. Cette réaction est facilitée par la chaleur.

Après avoir constaté que l'addition d'eau ne précipite plus d'éther nitrobenzoïque, on évapore au bain d'eau et l'on fait cristalliser une ou deux fois le nitrobenzamide dans un mélange d'alcool et d'éther (Chancel).

Propriétés. — Ce corps cristallise en longues aiguilles ou en cristaux plus volumineux dérivant du prisme rhomboïdal oblique, fusibles au-dessus de 100 degrés.

Il est décomposé par la potasse concentrée et chaude. Traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, il donne l'amidobenzamide.

DINITROBENZAMIDE.

Éq... $C^{14}H^5(AzO^4)^2AzO^2$.
At... $C^7H^5(AzO^2)^2AzO$.

Formation. — Le mode de préparation est le même que pour le mononitrobenzamide, mais on prend pour la préparation l'éther dinitrobenzoïque.

Propriétés. — Corps en lames jaunes, de saveur amère, fusible à 138 degrés, et un peu plus soluble dans l'eau que l'amide mononitré.

De ces amides on doit rapprocher l'amidobenzamide et les composés qui s'y rattachent directement.

AMIDOBENZAMIDE.

Éq... $C^{14}H^8Az^2O^2 = C^{14}H^6(AzH^2)AzO^2$.
At... $C^7H^8Az^2O = C^7H^4(AzH^2)O.AzH^2$.

Formation et préparation. — L'amidobenzamide est produit par action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le nitrobenzamide en solution aqueuse chaude. Il ne doit pas se séparer de nitrobenzamide par refroidissement, ce qui serait l'indice que la quantité de sulfhydrate employée est insuffisante. Après avoir attendu vingt-quatre heures pour permettre au soufre de se séparer, on décante le liquide et on l'évapore au bain-marie. On reprend par l'eau bouil-

lante, ou filtre et on abandonne à l'évaporation spontanée. Il se forme alors de beaux prismes transparents et légèrement jaunâtres.

Propriétés. — Ces prismes contiennent une molécule d'eau, qu'ils perdent au-delà de 100 degrés, exactement entre 100 et 120 degrés. Ils fondent à 72 degrés, ont une saveur fraîche et légèrement amère.

L'amidobenzamide anhydre et fondu cristallise par le refroidissement. La masse des cristaux ne fond plus à 100 degrés et se décompose quand on continue d'élever la température.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les solutions aqueuses sont celles qui se conservent le mieux ; les autres s'altèrent à l'air et se colorent.

Ce corps a été considéré comme de la phénylurée, mais ses propriétés sont différentes de celles de la phénylurée : ces deux substances sont isomères.

Sous l'influence de la potasse, il se conduit comme les amides, c'est-à-dire qu'il dégage de l'ammoniaque; mais dans les conditions de la décomposition, l'acide amidobenzoïque est décomposé. A haute température, il se forme de l'aniline.

L'amidobenzamide, résultant de la substitution de 4 volumes d'hydrogène à 4 volumes d'oxygène dans le nitrobenzamide, présente des propriétés alcalines et forme des sels définis avec les acides ; mais, comme l'amidobenzamide dérive en réalité d'un corps neutre, les sels ont une réaction acide.

Les principaux sels sont le chlorhydrate, l'azotate, l'oxalate et le chloroplatinate.

Le *chlorhydrate d'amidobenzamide,* $C^{14}H^8AzO^2.HCl$, est soluble dans l'eau ; il cristallise en petites aiguilles partant d'un centre commun.

L'*azotate,* $C^{14}H^8AzO^2.AzHO^6$, est peu soluble dans l'eau. Il est en croûtes cristallines ou en prismes groupés en mamelons.

Mélangé, en solution bouillante, avec l'azotate d'argent, il donne par refroidissement des cristaux aiguillés d'azotate d'argent et d'amidobenzamide répondant à la formule $C^{14}H^8AzO^2.AgO.AzO^5$.

Le *chloroplatinate,* $(C^{14}H^8AzO^2.HCl)^2PtCl^4$, se forme en ajoutant à une dissolution chlorhydrique et chaude d'amidobenzamide du bichlorure de platine. On laisse refroidir, et le chloroplatinate se sépare. Il présente l'aspect de longs prismes allongés de teinte orangée.

Avec l'acide amidobenzoïque, on a préparé le *sulfocarbimide-oxybenzoïque,* $C^{16}H^5AzS^2O^4$.

Cet amide se forme quand on chauffe en tube, à 140 degrés, de l'acide amidobenzoïque et du chlorosulfure de carbone :

$$C^{14}H^5.AzH^2.O^4 + C^2S^2Cl^2 = 2HCl + C^{16}H^5AzS^2O^4.$$

Le produit de la réaction est purifié par dissolution dans une quantité suffisante de carbonate de soude en solution diluée et par addition d'un peu d'acé-

tate de plomb; le liquide filtré est débarrassé par l'hydrogène sulfuré de l'excès de plomb; puis, après filtration, précipité par ces acides (Rathke et Schaefer).

Propriétés. — Cet amide est vraisemblablement un polymère de la formule donnée, soit $(C^{16}H^5AzS^2O^4)^4$. Il est insoluble dans les dissolvants ordinaires et fusible à 310 degrés; chauffé avec les alcalis, il perd son soufre; avec l'oxyde de mercure, il donne du sulfure de mercure et un corps très soluble dans l'eau.

Il se combine à l'aniline. La *sulfo-urée phényloxybenzoïque* ainsi formée fond à 190-191 degrés.

Les principaux dérivés de l'amidobenzamide ont été étudiés par A. Weddige (*Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXVI, p. 141 à 145; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 157) et par Körner (*Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXVI, p. 155 à 166; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 160).

ACÉTYL-O-AMIDOBENZAMIDE.

Éq... $C^{18}H^{10}Az^2O^4$.

At... $C^6H^4 \begin{cases} COAzH^2 \\ AzH.CO.CH^3 \end{cases}$.

Ce corps se produit avec dégagement de chaleur quand on mélange de l'anhydride acétique, 1 molécule, avec de l'o-amidobenzamide, 2 molécules. Après cristallisation dans l'alcool, il est en aiguilles brillantes, incolores, assez solubles à chaud dans l'alcool et dans l'eau, moins solubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme.

Il fond à 170-171 degrés en perdant de l'eau. Une ébullition prolongée avec l'eau, les acides ou les alcalis, lui enlève 1 molécule d'eau, d'où formation du composé suivant :

ANHYDROACÉTYL-O-AMIDOBENZAMIDE.

Éq... $C^{18}H^8Az^2O^2$.

At... $C^9H^8Az^2O$.

On vient d'indiquer des conditions dans lesquelles il se forme.

Préparation. — 1° On chauffe l'acétyl-o-amidobenzamide à 230-240 degrés, jusqu'à ce qu'il ne perde plus d'eau.

2° On dissout l'amide dans un alcali et on traite la solution par l'acide chlorhydrique : l'anhydride précipite.

3° On fait bouillir l'amide avec 60 fois son poids d'eau; par le refroidissement, l'anhydride précipite.

4° On traite l'acétyl-o-amidobenzoate d'éthyle par l'ammoniaque aqueuse à la température de 150-160 degrés.

Propriétés. — Aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 232-233 degrés, sublimables, distillables au-dessus de 350 degrés. Elles sont peu solubles dans les dissolvants neutres ordinaires, mais très solubles dans l'alcool chaud et dans l'eau bouillante, solubles dans les acides et dans les alcalis en formant avec eux des combinaisons.

Le sel d'argent, $C^{18}H^7AgAz^2O^2$, est un précipité blanc pulvérulent.

Le *chlorhydrate*, $C^{18}H^8Az^2O^2.HCl$, est en aiguilles peu solubles dans l'eau froide. Sa solution précipite par le chlorure de platine et par le chromate de potasse.

L'*éther méthylique* s'obtient en chauffant à 100 degrés l'anhydride, la potasse alcoolique et l'iodure de méthyle. Il cristallise dans l'éther en aiguilles anhydres, fusibles à 108-109 degrés, et dans l'eau en aiguilles hydratées fusibles à 70 degrés.

O-AMIDOBENZOMÉTHYLAMIDE.

Éq... $C^{16}H^{10}Az^2O^2$.

At... $C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ CO.AzH.CH^3. \end{cases}$

Cet amide est obtenu en faisant réagir à la température ordinaire une solution alcoolique d'acide isatoïque sur la méthylamine :

$$C^{14}H^4AzO^2.HC^2O^4 + C^2H^5Az = C^2O^4 + C^{16}H^{10}Az^2O^2.$$

La benzine l'abandonne en cristaux jaunes, nacrés, fusibles à 79-80 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther et dans la benzine chaude ; peu solubles dans l'eau froide.

Le *composé acétylé*, $C^{16}H^9(C^4H^3O^2)Az^2O^2$, est obtenu à la température ordinaire, avec dégagement de chaleur, par l'anhydride acétique.

Prismes incolores fusibles à 171-172 degrés, solubles dans l'alcool bouillant.

L'*anhydride* de ce composé acétylé, auquel on a donné la formule atomique

$$C^6H^4 \begin{cases} CO.Az.CH^3 \\ \quad\quad | \\ Az = C.CH^3, \end{cases}$$

se forme quand on chauffe à 200-220 degrés, ou par ébullition prolongée avec l'eau ou les alcalis.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles soyeuses, hydratées, fusibles à 70 degrés ; et dans l'éther, en aiguilles anhydres, fusibles à 107-108 degrés. Il est donc identique avec l'éther méthylique de l'anhydro-acétyl-o-amidobenzamide.

O-MÉTHYLAMIDOBENZAMIDE.

$C^{16}H^{10}Az^2O^2$.

At... $C^6H^4 \langle ^{COAzH^2}_{AzH.CH^3}$.

Pour l'obtenir, on chauffe à 100 degrés, en tube, un mélange d'o-amidobenzamide et d'iodure de méthyle en présence d'alcool. On a des cristaux d'iodhydrate de cet amide, qui, dissous dans l'eau, abandonnent la base par addition d'ammoniaque. On la fait cristalliser dans l'alcool.

Lamelles nacrées fusibles à 159-160 degrés, solubles dans l'alcool bouillant et dans l'eau chaude.

Le *dérivé acétylé* est en longues aiguilles blanches fusibles à 155 degrés, solubles dans l'alcool chaud.

L'*anhydro-acétyl-o-méthylamidobenzamide*,

Éq... $C^{16}H^9(C^4H^3O^2)Az^2O^2$,

At... $C^6H^4 \langle ^{CO - Az}_{Az - C - CH^3}$ (Az = C ; Az — CH^3),

s'obtient quand on chauffe le corps précédent au-dessus de son point de fusion.

Bien sec, ce corps fond à 199 degrés.

BENZOYL-O-AMIDOBENZAMIDE.

Éq... $C^{28}H^{12}Az^2O^4$.

At... $C^6H^4 \langle ^{COAzH^2}_{AzH.CO.C^6H^5}$.

Il est obtenu par réaction entre le chlorure benzoïque et l'o-amidobenzamide.

Aiguilles blanches, brillantes, fusibles à 218-219 degrés, solubles à chaud dans les acides et les alcalis.

L'*anhydride* ou β-*phényl-o-oxyquinazoline*, dont la formule atomique est :

At... $C^6H^4 \langle ^{CO - Az}_{AzH - C - C^6H^5}$ (Az = C),

se forme quand on chauffe le composé précédent à 40 ou 50 degrés au-dessus de son point de fusion pendant un certain temps. On lave ensuite à l'eau bouillante, puis au carbonate de soude, et enfin on fait cristalliser dans l'alcool.

Aiguilles fusibles à 233-234 degrés, solubles à chaud dans la benzine, le chloroforme et l'alcool.

Ce corps est monoacide. Le chlorhydrate est en belles lamelles et est décomposé par l'eau.

Avec une solution chlorhydrique chaude de chlorure platinique, il donne de longues aiguilles rouge-brique, $(C^{28}H^{10}Az^2O^2.HCl)^2PtCl^4$ (Körner).

BENZOYL-O-AMIDOBENZOMÉTHYLAMIDE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{30}H^{14}Az^2O^4.$$

$$\text{At}\ldots\ C^6H^4 \begin{cases} CO.AzH.CH^3 \\ AzH.CO.C^6H^5. \end{cases}$$

Il s'obtient quand l'acide isatoïque est chauffé avec une solution alcoolique de méthylamine, qu'on évapore, et que le résidu est repris par l'éther et traité par le chlorure de benzoyle.

On chasse l'éther après réaction ; on lave à l'eau bouillante et au carbonate de soude.

Lamelles hexagonales fusibles à 181 degrés, solubles à chaud dans la benzine et dans l'alcool.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, ce corps perd de l'eau et laisse une masse vitreuse :

$$\text{At}\ldots\ C^{15}H^{12}Az^2O, \text{ fusible à 130-131 degrés.}$$

L'*acétyl-o-amidobenzophénylamide*,

$$\text{At}\ldots\ C^6H^4 \begin{cases} CO.AzH.C^6H^5 \\ AzH.CO.CH^3, \end{cases}$$

est en aiguilles fusibles à 167-168 degrés. Chauffé davantage, ce corps devient :

$$\text{At}\ldots\ C^6H^4 \begin{cases} CO.AzH.C^6H^5 \\ \quad\quad\quad | \\ Az = C.CH^3, \end{cases}$$

c'est-à-dire de la β-méthyl-μ-phényl-δ-pseudo-oxyquinazoline. Ce dernier corps est en aiguilles jaunes, fusibles à 146-147 degrés, complètement insolubles dans l'eau (Körner, *Jour. für. prakt. Chem.* [2], t. XXXVI, p. 155 à 166 ; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 160).

Dérivés alcooliques.

Dans le groupe AzH^2, 1 ou 2 H peuvent être remplacés par un radical d'alcool ou de carbure. On a les amides suivants :

MÉTHYLBENZAMIDE.

Éq... $C^{16}H^{9}AzO^{2}$.
At... $AzH(CH^{3}).C^{7}H^{5}O$.

On fait réagir le chlorure benzoïque et une dissolution aqueuse de méthylamine (Romburgh, *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas*, t. IV, p. 388).

Il cristallise dans l'alcool. Les cristaux fondent à 78 degrés, sont solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme et l'acétone.

Ils sont peu solubles dans la ligroïne.

L'acide azotique, au maximum de concentration, donne avec lui un composé nitré (AzO^{4} remplaçant un H du groupe benzoïque), fusible à 170 degrés.

DIMÉTHYLBENZAMIDE.

Éq... $C^{18}H^{11}AzO^{2}$.
At... $Az(CH^{3})^{2}.C^{7}H^{5}O$.

Même préparation que l'amide précédent, en partant de la diméthylamine et en opérant en présence d'éther (Hallmann).

Cristaux, fusibles à 41-42 degrés, bouillant à 255-257 degrés, très solubles dans l'eau. L'acide azotique très concentré les transforme en diméthylnitrobenzamide.

L'oxychlorure de carbone, à la température ordinaire, donne du dichlorure de diméthylbenzamide, $Az(C^{2}H^{3})^{2}.C^{14}H^{5}Cl^{2}$, en même temps que se forme du gaz carbonique.

Ce *chlorure* est en cristaux avides d'eau, fusibles à 36 degrés, décomposables par l'eau même froide en acide chlorhydrique et diméthylbenzamide.

ÉTHYLBENZAMIDE.

Éq... $C^{18}H^{11}AzO^{2}$.
At... $AzH(C^{2}H^{5}).C^{7}H^{5}O$.

Formation. — Même mode de formation que le composé méthylé analogue.

On l'obtient aussi avec le chlorure éthylcarbamique, la benzine et le chlorure d'aluminium (Gattermann, Schmidt, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 120).

Propriétés. — Aiguilles brillantes, se séparant de la solution aqueuse. Elles fondent à 67 degrés (G. S.), à 68-69 degrés (Romburgh) ; le point d'ébullition est 258-260 degrés.

Ces cristaux sont assez peu solubles dans l'eau, même bouillante.

DIÉTHYLBENZAMIDE.

Même préparation que le dérivé diméthylé. Liquide, bouillant à 280-282 degrés; densité, 1,019 à 15 degrés. Il est insoluble dans l'eau et non miscible à ce liquide; il est soluble dans l'acide chlorhydrique, et précipité de cette solution par addition d'eau. L'acide azotique très concentré agit comme sur le composé méthylé.

CAMPHYLBENZAMIDE.

Éq... $C^{34}H^{23}AzO^2$.
At... $AzH(C^{10}H^{17})C^7H^5O$.

Composé étudié par Goldschmidt et Schulhof (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 711).

Il cristallise dans l'éther de pétrole en prismes; ces cristaux sont fusibles à 75-77 degrés.

ÉTHYLÈNE-DIBENZAMIDE.

Éq... $C^{32}H^{16}Az^2O^4$.
At... $C^2H^4\begin{cases}AzH.C^7H^5O\\AzH.C^7H^5O.\end{cases}$

L'éthylène-dibenzamide résulte de l'action du chlorure benzoïque sur l'éthylène-diamine (Hofmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. V, p. 246).

Ce composé est obtenu, au moyen de l'alcool, en aiguilles fusibles à 249 degrés. 100 parties alcool absolu en dissolvent à 17 degrés 0,074 partie et à 22 degrés 0,076 (Kraut, Schwartz, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXXIII, p. 43).

Ce corps est insoluble dans l'eau, stable en présence de l'eau bouillante; mais il donne très facilement à chaud, avec une lessive alcaline étendue, de l'éthylène-diamine et de l'acide benzoïque.

De ces amides rapprochons encore les amides suivants :

BENZOYL-SULFOCARBIMIDE.

Éq... $C^{16}H^5AzS^2O^2$.
At... $CSAz.C^7H^5O$.

Ce corps se prépare en chauffant à 150 degrés un mélange de chlorure de benzoyle et de sulfocyanate de plomb; on reprend la masse par l'éther; la liqueur éthérée est distillée au bain-marie et finalement dans le vide.

Dans cette préparation, il y a une transformation moléculaire, car on devrait obtenir du sulfocyanate et non de l'isosulfocyanate.

Liquide incolore, à odeur piquante, d'une densité égale à 1,197 à 16 degrés; bouillant à 200-205 degrés dans le vide, se décomposant en donnant de l'oxysulfure de carbone, quand on le distille sous la pression normale; l'eau le décompose : il se forme de l'acide benzoïque, de l'acide sulfocyanique, du benzamide et de l'oxysulfure de carbone (P. Miquel). L'ammoniaque transforme ce corps en benzoyl-sulfo-urée.

Acide benzoyl-éthyl-thiocarbamique.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{20}H^{11}AzS^{2}O^{4}.$$
$$\text{At}\ldots\ CO\left\langle\begin{array}{l}Az.C^{2}H^{5}.C^{7}H^{5}O\\ SH.\end{array}\right.$$

Ce corps se forme quand on fait réagir le chlorure de benzoyle sur le sulfocyanate de potasse en présence d'alcool. En l'absence d'alcool, la réaction serait violente, on n'obtiendrait que du gaz carbonique, du sulfure de carbone et du benzonitrile, c'est-à-dire les produits de décomposition du benzoyl-sulfocarbimide.

AMIDE BENZOYLLACTIQUE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{20}H^{9}O^{6}.AzH^{2}.$$
$$\text{At}\ldots\ C^{10}H^{9}O^{3}.AzH^{2}.$$

L'acide benzoyllactique a été obtenu par Wislicenus. L'amide s'obtient quand on laisse réagir à froid l'éther éthylbenzoyllactique et l'ammoniaque alcoolique (Wislicenus, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CXXXIII, p. 272, 277 etc.).

Masse mamelonnée, fusible à 124 degrés, facilement sublimable, facilement soluble dans l'alcool. Il se décompose quand on le chauffe avec des lessives alcalines en ammoniaque, acide benzoïque et acide lactique.

L'ammoniaque alcoolique, sous l'influence du temps, le transforme en benzamide et en lactamide.

ACIDE BENZOYLMALAMIQUE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{22}H^{11}AzO^{10}.$$
$$\text{At}\ldots\ AzH^{2}.CO.CH(O.C^{7}H^{5}O).CH^{2}.CO^{2}H.$$

Cet acide est un amide complexe, dont on obtient l'éther quand on chauffe à 140-150 degrés de l'éther diazosuccinamique et de l'acide benzoïque :

$$C^{12}H^{9}Az^{3}O^{6} + C^{14}H^{6}O^{4} = C^{22}H^{10}(C^{4}H^{5})AzO^{10} + Az^{2}.$$

(Curtius, Koch, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 2461.)

DIBENZAMIDE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{28}H^{11}AzO^{4} = Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ C^{14}H^{5}O^{2} \\ C^{14}H^{5}O^{2}. \end{array} \right.$$

$$\text{At}\ldots\ C^{14}H^{11}AzO^{2} = AzH(C^{7}H^{5}O)^{2}.$$

Formation. — 1° On fait réagir le chlorure benzoïque, en présence d'éther humide, sur l'amidure de potassium. En même temps que se forme le dibenzamide, il y a production de benzamide; mais la séparation est facile à effectuer, vu la solubilité plus grande du benzamide dans l'eau bouillante (Baumert, Landolt, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CXI, p. 5).

2° Il se forme par action, dans les conditions suivantes, de l'acide sulfurique ou de l'anhydride phosphorique sur le benzonitrile. On mélange, par exemple, 10 parties de benzonitrile et 7 parties d'acide sulfurique fumant, on maintient froid et on précipite la masse au bout de vingt-quatre heures par addition d'eau (Barth, Senhoffer, *Ber.*, t. IX, p. 975; Pinner, Klein, *ibid.*, t. XI, p. 764; Gumpert, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXX, p. 87).

3° La lophine, chauffée avec de l'acide acétique cristallisable et de l'acide chromique, donne du benzamide et du dibenzamide (E. Fischer, Troschke, *Ber.*, t. XIII, p. 708):

$$C^{42}H^{16}Az^{2} + 2O^{2} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{5}O^{2}.AzH^{2} + AzH(C^{14}H^{5}O^{2})^{2}.$$

Préparation. — Dans un mélange de 7 parties d'huile de vitriol et de 4 parties d'anhydride phosphorique, on ajoute peu à peu 7 parties de benzonitrile, on agite bien la masse totale, et, au bout de quelques heures, on précipite par l'eau. Le précipité est transformé en cristaux au moyen de l'alcool faible.

Propriétés. — Amide se séparant du chloroforme ou de la benzine en cristaux rhombiques, fusibles à 144 degrés (B. S.), à 148 degrés (E. Fischer, Troschke). 10000 parties d'eau à 15 degrés en dissolvent 12 parties; il est peu soluble dans l'eau bouillante, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme.

La potasse, en le décomposant régulièrement, donne d'abord du benzamide et de l'acide benzoïque. Il joue le rôle d'acide monobasique.

Schäfer (*Ann. der Chem. und. Pharm.*, t. CLXIX, p. 111) admet l'existence d'un hydrate résultant de la combinaison du dibenzamide avec 2 molécules d'eau; cet hydrate se formerait quand on chauffe le benzamide à 130 degrés dans de l'acide chlorhydrique gazeux. Le produit repris par l'eau donne d'abord des cristaux, puis de l'acide benzoïque, et enfin l'hydrate de dibenzamide.

Ce corps est en cristaux lamellaires, fusibles à 99 degrés, passablement solubles dans les dissolvants neutres. Dans l'ensemble des réactions, cet hydrate

paraît être un mélange de benzoate d'ammoniaque et d'acide benzoïque; en effet, quand on le chauffe modérément, il n'abandonne pas d'eau, mais donne alors de l'acide benzoïque.

Sels du dibenzamide.

Le dibenzamide se conduit comme un acide monobasique.

Le *sel de soude* $(C^{14}H^5O^2)^2Az.Na + HO$ cristallise en prismes courts, solubles dans l'éther. La solution aqueuse de ce sel précipite par l'azotate d'argent.

Le *sel d'argent* $(C^{14}H^5O^2)^2Az.Ag$ s'obtient comme il a été dit. C'est un corps insoluble dans l'eau.

BENZONITRILE.

Éq... $C^{14}H^5Az$.
At... $C^7H^5Az = C^6H^5.CAz$.

Syn. — *Cyanobenzol, Cyanure de phényle.*

Il a été obtenu en premier lieu par M. Fehling.

Formation. — Il prend naissance :

1° Par action de la chaleur sur le benzoate d'ammoniaque sec (Fehling):

$$C^{14}H^6O^4.AzH^3 = 2H^2O^2 + C^{14}H^5Az;$$

2° En enlevant au benzamide les éléments de l'eau ; sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre par exemple (Liebig et Wœhler), ou de la baryte, de la chaux, du perchlorure de phosphore et du persulfure de phosphore :

$$C^{14}H^7AzO^2 = H^2O^2 + C^{14}H^5Az;$$

3° Dans l'action du benzamide sur le chlorure benzoïque (Sokoloff):

$$C^{14}H^7AzO^2 + C^{14}H^5ClO^2 = C^{14}H^6O^4 + HCl + C^{14}H^5Az;$$

4° Dans l'action du bromure de cyanogène sur le benzoate de potasse (M. Cahours) :

$$C^{14}H^5KO^4 + C^2AzBr = C^2O^4 + KBr + C^{14}H^5Az;$$

5° Lorsqu'on chauffe un mélange à équivalents égaux de benzamide et d'acide benzoïque anhydre. L'acide benzoïque anhydre se conduit comme l'acide phosphorique anhydre (Gerhardt et Chiozza);

6° En fondant le benzamide avec du potassium. Il y a en même temps production de cyanure de potassium (MM. Liebig et Wœhler);

7° En distillant un mélange d'acide oxalique et d'aniline (Hofmann);

8° Le benzamide en vapeur fournit, en traversant un tube chauffé au rouge, une certaine quantité de benzonitrile (M. Hofmann);

9° Par action du chlorure benzoïque sur l'oxamide (Chiozza) :

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^4H^4Az^2O^4 = C^{14}H^5Az + HCl + C^2O^4 + C^2AzH + H^2O^2;$$

10° Par action du chlorure benzoïque sur le sulfocyanate. Il se forme du sulfocyanate de benzoyle. La réaction est vive, et il y a décomposition en benzonitrile et acide carbonique, ou plutôt en carbonate et sulfure de carbone (Limpricht) :

$$2(C^{14}H^5O^2.C^2AzS^2) = 2C^{14}H^5Az + C^2O^4 + C^2S^4;$$

11° Dans la distillation sèche de l'acide hippurique (MM. Limpricht et Von Uslar), et dans celle de divers autres produits azotés;

12° En dirigeant du formanilide sur du zinc chauffé dans un courant d'hydrogène (Gasiorowski, Merz, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 1002);

13° En chauffant du triphénylphosphate ou du benzosulfate de potassium avec du cyanure de potassium (Scrugham, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCII, p. 218; Heim, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 1771; Merz, *Zeit. für Chem.*, 1868, p. 33);

14° On chauffe à 400 degrés la benzine chlorée, ou bromée, avec du cyanure jaune de potassium (Merz, Weith, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 918, t. X, p. 749);

15° Ou encore on fait réagir la benzine iodée et le cyanure d'argent à 300 degrés;

16° On fait passer la benzine et du cyanogène dans un tube chauffé au rouge : on a en même temps du nitrile téréphtalique (Merz, Schelnberger, Weith);

17° On l'obtient par réaction de la benzine et du chlorure de cyanogène en présence de chlorure d'aluminium (Friedel, Crafts, *Ann. de ch. et de phys.* [6], t. I, p. 528);

18° En chauffant longtemps l'isocyanure de phényle à 200-220 degrés (Weith, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VI, p. 213);

19° En chauffant le phénylsénévol et de la poudre de cuivre;

20° Par action de la benzine bromée, du chlorure de cyanogène, ces deux corps étant en solution dans l'éther, et du sodium (Klason, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXV, p. 83).

Préparation. — On le prépare ordinairement par la distillation sèche du benzoate d'ammoniaque, c'est-à-dire par le procédé avec lequel il a été découvert par M. Fehling.

On prend du benzoate d'ammoniaque bien desséché et on le chauffe doucement dans une cornue. Il passe alors une eau ammoniacale, de l'acide benzoïque et du benzonitrile, d'un aspect huileux. Mais, comme la majeure partie de ce corps est restée dans la cornue, on ajoute dans celle-ci un peu d'eau con-

tenant de l'ammoniaque et on reprend la distillation pour la continuer jusqu'à ce qu'il ne passe plus de liquide huileux. On recueille alors le benzonitrile impur, on le lave avec *un peu* d'acide chlorhydrique, puis il est repris par l'eau, séché sur du chlorure de calcium et redistillé.

D'autres procédés sont indiqués comme préférables : On conseille de faire passer des vapeurs de benzoate d'ammoniaque sur de la baryte chauffée; de traiter le benzamide par l'acide phosphorique anhydre, le perchlorure de phosphore ou de la baryte caustique, en distillant le mélange. L'acide hippurique chauffé avec du chlorure de zinc anhydre donne environ le tiers de son poids de benzonitrile.

On peut faire réagir le benzosulfite de potasse et le cyanure de potassium.

On chauffe 2 molécules d'acide benzoïque avec du sulfocyanate de plomb à 190 degrés; on distille ensuite le nitrite formé (Krüss, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 1767).

Propriétés. — Le benzonitrile est un liquide huileux, incolore, à odeur d'essence d'amandes amères. Sa densité est 1,0073 à 15 degrés, 1,0230 à zéro (Kopp). Il surnage l'eau chaude, sa densité étant alors moindre que celle de l'eau; il distille à 190°,6-191 degrés. La densité de vapeur est 3,70.

Il est solidifiable dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther et fond alors à —17 degrés (Hofmann, *Jahr.*, 1862, p. 235).

C'est un liquide soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther, soluble dans 100 parties d'eau bouillante (Fehling).

Il se combine directement à l'hydrogène, au brome, à l'acide bromhydrique et à l'acide iodhydrique.

La combinaison avec l'hydrogène s'obtient en traitant le benzonitrile en présence d'alcool par le zinc et l'acide chlorhydrique; il y a formation de benzylamine par fixation de H^4.

La solution de potasse ne le décompose qu'à chaud; les acides le décomposent aussi.

L'acide azotique fumant convertit le benzonitrile en nitrobenzonitrile ou cyanonitrobenzol.

L'acide sulfhydrique donne du benzamide sulfuré :

$$C^{14}H^5Az + H^2S^2 = C^{14}H^7AzS^2.$$

L'action de l'acide sulfurique est variable selon les conditions de la réaction; l'acide sulfurique concentré le dissout, et, en chauffant, il se forme des acides sulfo et disulfobenzoïques.

L'acide fumant à la température ordinaire donne de la cyaphénine $(C^{12}H^5.C^2Az)^3$; mais, si l'on ajoute de l'eau au mélange, on a du dibenzamide ou du dibenzimidooxyde; si l'on prolonge ce contact avec l'acide fumant avant de faire agir l'eau, on a de l'acide benzamidosulfonique.

Les vapeurs d'acide sulfurique anhydre le transforment en une masse cristalline composée spécialement d'acide sulfobenzamique.

Chauffé avec du potassium, le benzonitrile donne entre autres produits du cya-

nure de potassium ; en vase clos à 240 degrés, il se forme un sublimé de fines aiguilles, peut-être du diphényle, en même temps que du cyanure de potassium. Le sodium agit de même.

Le sodium, ajouté dans une solution alcoolique chaude de benzonitrile, donne $NaC^2Az,C^{12}H^6$, de la benzylamine et de l'acide benzoïque (Bamberger, Lodter, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 1709).

Le benzonitrile chauffé avec le chlorhydrate de diphénylamine à 180-190 degrés donne de l'isodiphénylbenzénylamidine, et donne à 230-250 degrés une base dont la formule est $C^{38}H^{13}Az$.

En milieu hydratant acide, l'acide étant un acide minéral, le benzonitrile se combine aux aldéhydes :

$$C^4H^4O^2 + 2(C^{12}H^5.C^2Az) + H^2O^2 = C^4H^4(AzH.C^{14}H^5O^2)^2.$$

Il se combine au perchlorure d'antimoine; chauffé avec un excès de ce chlorure, il donne du perchlorobenzonitrile.

A chaud le zinc éthyle le transforme partiellement en cyaphénine; les deux corps étant en proportions équivalentes, on obtient une base liquide, dont le chlorhydrate, $C^{32}H^{18}Az^2.HCl$, cristallise en tables à six pans, insolubles dans l'eau et très solubles dans l'alcool (Frankland et Evans, *Soc.*, t. XXXVII, p. 563).

Les combinaisons du benzonitrile et des chlorures métalliques ont été bien étudiées; citons les suivantes :

1° Il se combine au perchlorure d'antimoine, comme il a été dit.

2° $2C^{14}H^5Az.Ti^2Cl^4$ est en cristaux jaunes sublimables.

3° $2C^{14}H^5Az.Sn^2Cl^4$ est en cristaux jaune blanc.

4° $2C^{14}H^5Az.Au^2Cl^3$ est un corps brun foncé, non sublimable sans décomposition.

5° $2C^{14}H^5Az.PtCl^4$ a également été obtenu.

On doit remarquer que toutes ces combinaisons sont cristallisables, mais décomposables par l'eau et par l'alcool (Henke, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CVI, p. 284).

Isomère du benzonitrile.

Le composé obtenu en distillant un mélange d'alcool, d'aniline, de chloroforme et de potasse, est isomère avec le benzonitrile. Ce corps est la phénylcarbylamine (voy. *Alcalis artificiels*).

POLYMÈRE DU BENZONITRILE

CYAPHÉNINE.

Éq... $C^{42}H^{15}Az^3$.
At... $C^{21}H^{15}Az^3$.

Par sa formule la cyaphénine est un polymère du benzonitrile. Elle a été obtenue par Cloëz en faisant réagir le cyanate de potasse et le chlorure de benzoyle.

Formation.— 1° Par le cyanate de potasse et le chlorure de benzoyle (Cloëz);
2° En chauffant le monobromure de benzonitrile et la chaux (Engler);
3° En faisant réagir sur le benzonitrile le zinc éthyle, soit en vase clos à 150 degrés, soit au réfrigérant ascendant (Flankland et Evans). Dans cette réaction se forme de l'hydrure d'éthylène, de l'éthylène et une base huileuse, $C^{32}H^{18}Az^2$.

Préparation.— On chauffe le benzimidobenzamide, ou on fait réagir l'ammoniaque sur le chlorhydrate de l'éther isobutylique du benzimide (Pinner et Klein, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1878, p. 4).

Propriétés.—La cyaphénine cristallise en petites aiguilles fusibles à 231 degrés ou à 224 degrés (Cloëz); elle est insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique dilué, peu soluble dans l'alcool et l'éther froids, et très soluble dans l'éther éthyliodhydrique.

Par dissolution de la cyaphénine dans l'acide azotique fumant, on a de la *trinitrocyaphénine*. Ce corps cristallise en très petites aiguilles (Cloëz).

COMBINAISONS AVEC LE BROME

BROMURE.

Éq... $(C^{12}H^5.C^2Az.Br)^2$.
At... $(C^6H^5.CAz.Br)^2$.

Ce bromure a été obtenu en faisant réagir le benzonitrile et le brome (Engler, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CXXXIII, p. 145).

Il est plus stable que le bibromure; est soluble dans l'alcool et l'éther, d'où il se sépare en aiguilles cristallines.

Il abandonne du brome à 150-160 degrés, et donne, quand on le chauffe avec de la chaux, de l'ammoniaque, du gaz carbonique, du benzonitrile et de la cyaphénine.

BIBROMURE.

Éq... $C^{12}H^5.C^2Az.Br^2$.
At... $C^6H^5.CAzBr^2$.

Pour l'obtenir, on fait réagir 3 parties de benzonitrile et 2 parties de brome (Engler, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIII, p. 144; Friedburg, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVIII, p. 19).

C'est un corps cristallisable, très instable, qui absorbe l'humidité atmosphérique en formant de l'acide bromhydrique.

ACTION DES ACIDES CHLORHYDRIQUE ET BROMHYORIQUE

Pinner et Klein (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 1891) ont obtenu, par action de l'acide chlorhydrique sur une solution éthérée ou benzénique de benzonitrile un composé $C^{14}H^7Cl^2Az$, dont la formule atomique est $C^6H^5.CCl^2.AzH^2$.

En solution, il est précipité par le chlorure de platine en longues aiguilles jaunes; ce corps est stable, seulement en présence d'acide chlorhydrique, et décomposable spontanément quand on le laisse à l'air sec (voy. les dérivés, *Ber.*, t. X, p. 1891).

Engler a obtenu $C^{14}H^7Br^2Az$, en atomes $C^6H^5.CBr^2.AzH^2$, en faisant agir l'acide bromhydrique gazeux et sec sur une solution benzénique chaude de benzonitrile (Engler, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIX, p. 307).

Il est en cristaux fusibles à 70 degrés, et décomposables par l'eau en acide bromhydrique et en benzamide.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE FUMANT

On a indiqué déjà l'action de l'acide sulfurique dans différentes conditions; un des produits intéressants de cette action est le benzimidobenzamide.

BENZIMIDOBENZAMIDE.

Éq... $C^{28}H^{12}Az^2O^2$.
At... $(C^6H^5.C:AzH)^2O = C^7H^5O.AzH.C(AzH).C^6H^5$ (?).

Un mélange de volumes égaux de benzonitrile et de benzine est introduit dans de l'acide sulfurique fumant; au bout de vingt-quatre heures, on ajoute de l'eau. Un peu de cyaphénine précipite, on la sépare; la liqueur limpide précipite le benzimidobenzamide par addition de soude (Pinner, Klein, *Ber. der deut.*

chem. Gesell., t. XI, p. 764; Gumpert, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXX, p. 89).

Prismes, fusibles à 106 degrés.

COMBINAISONS AVEC LES ALCOOLS

1. Pinner a obtenu le *chlorhydrate de l'éther benzimidoéthylique* en faisant réagir à zéro le benzonitrile, l'alcool et le gaz chlorhydrique (Pinner, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 1654).

L'*éther benzimidoéthylique*,

Éq... $C^{18}H^{11}AzO^2$,
At... $C^6H^5.C(AzH).OC^2H^5$,

combiné à une molécule d'acide chlorhydrique, donne un sel en prismes, doués d'un éclat gras, qui se décompose à 118-120 degrés; la décomposition est accompagnée de la production d'une notable quantité de mousse.

2. Le *chlorhydrate de l'éther benzimido-isobutylique*,

Éq... $C^{22}H^{15}AzO^2.2HC$,
At... $C^6H^5.C(AzH)(OC^4H^9).2HCl$,

résulte de l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sec sur un mélange à molécules égales de benzonitrile et d'alcool isobutylique (Pinner. Klein, *Ber.*, t. X, p. 1890).

3. Le *composé*

Éq... $C^{22}H^{65}AzO^2.HCl$,
At... $C^6H^5.C(AzH^2)(OC^4H^9).Cl$ (?),

se forme quand on laisse en contact le chlorhydrate précédent avec de la soude (Pinner et Klein).

Il fond, en se décomposant, à 135 degrés, est soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud.

Le *chloroplatinate* et le *sulfate* ont été préparés (Pinner, Klein, *Ber.*, t. XI, p. 10).

4. Un *acétate de benzimide*, $C^{18}H^9AzO^4$, résulte de l'action à chaud de l'anhydride acétique sur l'éther benzimido-isobutylique.

Cristaux, fusibles à 116 degrés, insolubles dans l'eau et les solutions acides diluées, très solubles dans l'alcool et dans l'éther (Pinner, Klein, *Ber.*, t. XI, p. 9).

Amides des produits de substitution de l'acide benzoïque.

AMIDES DES ACIDES CHLOROBENZOIQUES

AMIDE DE L'ACIDE O-CHLOROBENZOIQUE.

Éq... $C^{14}H^{6}ClAzO^{2}$.
At... $C^{7}H^{6}ClAzO = C^{7}H^{4}ClO.AzH^{2}$.

Il est obtenu en faisant réagir l'éther éthylique et l'ammoniaque (Kekulé, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVII).

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles, fusibles à 139 degrés, très peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante.

On a obtenu un anilide et un toluide.

CHLOROBENZONITRILE.

Éq... $C^{14}H^{4}ClAz$.
At... $C^{7}H^{4}ClAz = C^{6}H^{4}Cl.CAz$.

Formation. — Il est formé : 1° quand on distille le sulfobenzamide ou l'acide sulfobenzamique et le chlorure phosphorique;

2° En faisant réagir l'amide et le perchlorure de phosphore, ou l'amide chloré et le persulfure de phosphore;

3° En faisant réagir l'acide salicylique ou le nitrile benzoïque et le perchlorure de phosphore (Henry, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. II, p. 492).

Préparation. — Quand on utilise le premier procédé de formation comme procédé de préparation, après distillation, on additionne de potasse le produit obtenu et l'on rectifie. Le chlorobenzonitrile passe avec la vapeur d'eau et se solidifie par le refroidissement. Ce corps est de l'*orthochlorobenzonitrile*.

Propriétés. — Il cristallise en larges prismes incolores, à odeur d'amandes amères, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 42-43 degrés, et se solidifiant vers 36 degrés, distillables à 232 degrés. — Cette substance est légèrement volatile à la température ordinaire.

Les oxydants le transforment en acide chlorobenzoïque, et l'ammoniaque en vase clos à 100 degrés en chlorobenzamide.

AMIDE DE L'ACIDE M-CHLOROBENZOIQUE.

L'*amide* est en aiguilles fusibles à 132-133 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante (Hübner, *loc. cit.*, p. 94).

NITRILE.

Formation. — Il est obtenu en distillant du métasulfobenzamide et du perchlorure de phosphore en excès ; ou encore avec le nitrile de l'acide amidobenzoïque (Griess., *Ber.*, t. II, p. 370).

Propriétés. — Prismes fusibles à 39 degrés, à odeur d'essence d'amandes amères, volatilisables avec la vapeur d'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

AMIDES DE L'ACIDE P-CHLOROBENZOIQUE.

L'*amide* cristallise dans l'éther en aiguilles, fusibles à 170 degrés, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'éther (Emmerling, *Ber.*, t. VIII, p. 80).

L'*anilide*, $C^{14}H^{4}ClO^{2}AzH(C^{12}H^{5})$, cristallise dans l'alcool en aiguilles, fusibles à 194 degrés.

On a préparé un *isonitrile* (Sell et Zierold, *Ber.*, t. VII, p. 1233).

AMIDE DE L'ACIDE MP-O-DICHLOROBENZOIQUE.

L'*amide* est en aiguilles fusibles à 133 degrés (Beilstein et Kulhberg).

AMIDES DE L'ACIDE (A)-O-M-DICHLOROBENZOIQUE.

L'*amide* est en aiguilles fusibles à 155 degrés, assez solubles dans l'eau bouillante.

L'*anilide* cristallise dans la benzine en prismes fusibles à 240 degrés, solubles dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique (Hübner, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXXII, p. 203).

L'*anide* de l'acide m-dichlorobenzoïque, dans lequel les deux Cl sont supposés contigus, est en aiguilles fusibles à 166 degrés (Schultz, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CLXXXVII, p. 269).

AMIDES DE L'ACIDE TRICHLOROBENZOIQUE.

L'*amide* de l'acide dans lequel on admet $CO^{2}H:Cl:Cl:Cl = 1:2:4:5$, fond à 167°,5.

L'*amide* de l'acide dans lequel les Cl sont supposés voisins fond à 176 degrés.

NITRILE DE L'ACIDE PERCHLORÉ.

Ce nitrile a été obtenu par Merz et Weitz, au moyen du benzonitrile et d'un excès de perchlorure d'antimoine (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 2885).

AMIDES DES ACIDES BROMÉS

De l'acide o-bromobenzoïque on connaît l'anilide.

AMIDES DE L'ACIDE M-BROMOBENZOIQUE.

AMIDE, Éq. $C^{14}H^{4}BrO^{2}.AzH^{2}$.

Il cristallise en lamelles dans l'alcool aqueux, et fond à 150 degrés (Engler, *Ber.*, t. IV, p. 708).

Il est sublimable, difficilement soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'alcool.

NITRILE.

Éq... $C^{14}H^{4}BrAz$.
At... $C^{7}H^{4}BrAz = C^{6}H^{4}Br.CAz$.

Formation. — 1° En distillant le métabromobenzamide et l'acide phosphorique anhydre;

2° Au moyen du chlorure de m-bromodiazobenzol et du cuprocyanure de potassium (Sandmeyer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 1495).

Propriétés. — Corps en cristaux pointus, fusibles à 38 degrés, distillables à 225 degrés, solubles dans l'alcool et l'éther.

Le brome chauffé pendant deux jours en tubes scellés à 150 degrés, dans la proportion de 2 parties pour 3 parties de benzonitrile, donne du bibromure et du monobromure de benzonitrile (Engler, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CXXXIII, p. 137; *Bull. de la Soc. chim.*, t. IV, p. 149).

AMIDE DE L'ACIDE P-BROMOBENZOIQUE.

L'*amide* est en tables rectangulaires, blanc perlé, fusibles à 186 degrés, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et l'éther (Jackson, Rolfe, *Amer.*, t. IX, p. 87).

AMIDE DE L'ACIDE DIBROMOBENZOIQUE.

L'*amide* de l'acide dibromobenzoïque ($CO^2H:Br^2 = 1:3:4$) est en petites aiguilles, fusibles à 151 degrés (Hübner, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXXII, p. 184).

AMIDES DE L'ACIDE PENTABROMOBENZOIQUE.

On a obtenu le *nitrile*, qualifié *perbromobenzonitrile*,

Éq... $C^{14}Br^5.Az$,
At... $C^7Br^5Az = C^6Br^5.CAz$,

en chauffant le benzonitrile et le brome additionné d'un peu d'iode à 150 degrés d'abord, à 200 degrés ensuite, et finalement à 360 degrés (Merz, Weith, *Ber.*, t. XVI, p. 2892).

Il fond au-dessus de 300 degrés, et se sublime avec décomposition partielle sensible; il est très peu soluble dans l'alcool bouillant ou l'éther, un peu plus soluble dans la benzine bouillante ou le sulfure de carbone. C'est un corps assez stable, car l'acide chlorhydrique, même à 200 degrés, est sur lui sans action; la potasse alcoolique le décompose à 200 degrés, en donnant de l'ammoniaque et du bromure de potassium.

AMIDES DES ACIDES IODOBENZOIQUES

Parmi ces amides, il convient de remarquer le

NITRILE DE L'ACIDE MÉTA.

Éq... $C^{14}H^4IAz$.
At... $C^6H^4I.CAz$.

Ce nitrile s'obtient en traitant le nitrate de métadiazocyanobenzol par l'acide iodhydrique (Griess, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. II, p. 370).

Il présente l'aspect d'aiguilles incolores, fusibles à 41 degrés, et ayant l'odeur de l'essence d'amandes amères.

AMIDES DES ACIDES NITROBENZOIQUES

O-NITROBENZONITRILE.

Éq... $C^{14}H^4Az^2O^4$.
At... $C^7H^4Az^2\Theta^2 = C^6H^4(AzO^2)CAz$.

Il est obtenu par action de l'acide phosphorique anhydre sur l'orthonitrobenzamide; il faut chauffer à 185 degrés.

Cristaux aiguillés, solubles dans l'alcool et dans l'eau chaude, fusibles à 109 degrés (voy. Gabriel, Meyer, *Ber.*, t. XIV, p. 2338; Sandmeyer, *Ber.*, t. XVIII, p. 1494).

M-NITROBENZONITRILE.

Le métanitrobenzonitrile se prépare comme le nitrile précédent.

Il est en longues aiguilles incolores, fusibles à 117-118 degrés ou à 115 degrés (Engler).

P-NITROBENZONITRILE.

Formation. — Même mode de préparation.

Propriétés. — Lamelles nacrées ou feuillets brillants, fusibles à 139 degrés (Engler) ou à 147 degrés (Fittig).

A ces composés répondent des benzonitriles amidés; ainsi, par réduction de l'orthonitrobenzonitrile, réduction effectuée par le zinc et une solution acétique d'acide chlorhydrique, on obtient l'orthoamidobenzonitrile, $C^{14}H^4.AzH^2.Az$, en aiguilles jaunes, fusibles à 103 degrés.

Le zinc et l'acide chlorhydrique transforment de même le paranitrobenzonitrile en solution dans l'alcool absolu en *para-amidobenzonitrile.* La réaction demande environ dix-huit heures pour être complète; on neutralise alors l'acide avec de la soude et on évapore au bain-marie. Il se sépare une huile qu'on lave à l'eau et qu'on dissout dans l'alcool étendu. On retire l'alcool et l'eau laisse déposer, en refroidissant, des aiguilles de para-amidobenzonitrile, solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau, fusibles à 74 degrés.

Ces derniers produits possèdent la fonction alcali; aussi donnent-ils des sels tels que le sulfhydrate de métamidobenzonitrile, $C^{14}H^4(AzH^2)Az.H^2S^2$.

Le paramidobenzonitrile donne un *chlorhydrate* de formule

$$C^{14}H^4(AzH^2)Az.HCl.$$

Il donne un *chloroplatinate* en aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau froide :

$$(C^{14}H^{4}(AzH^{2})Az.HCl)PtCl^{4},$$

et un *sulfhydrate :*

$$C^{14}H^{4}(AzH^{2})Az.H^{2}S^{2}.$$

AMIDES SE RATTACHANT A L'ACIDE BENZOIQUE

AMIDE DE L'ACIDE BENZOIQUE ET DE LA GLYCOLLAMINE ET DÉRIVÉS DE CET AMIDE

ACIDE HIPPURIQUE

HISTORIQUE

Éq... $C^{18}H^{9}AzO^{6}$.
At .. $C^{9}H^{9}AzO^{3} = C^{7}H^{5}O.C^{2}H^{4}AzO^{2}$.

SYN. — *Benzoylglycocolle.*

Rouelle remarqua dans l'urine des vaches et des chameaux la présence d'un acide dont les propriétés avaient beaucoup de rapport avec celles de l'acide benzoïque. Cet acide est un produit constant de l'urine des herbivores en repos.

Peu après Rouelle, Fourcroy et Vauquelin firent la même remarque, et, par simple addition d'acide chlorhydrique à l'urine des herbivores, ils réussirent à séparer l'acide dont Rouelle avait constaté l'existence; mais la nature et la composition de cet acide restaient indéterminées, et c'est seulement en 1829 que Liebig, le retrouvant par le procédé Fourcroy et Vauquelin, en publia la composition et en fit connaître quelques propriétés.

On fut alors naturellement conduit à admettre que les premiers chimistes avaient confondu l'acide hippurique avec l'acide benzoïque, ou qu'ils avaient déterminé la métamorphose de l'acide hippurique en acide benzoïque dans les opérations auxquelles ils l'avaient soumis. Mais on a constaté depuis qu'un herbivore travaillant émet une urine contenant de l'acide benzoïque, tandis que, s'il prend peu d'exercice ou s'il est gardé en état de repos, il émet de l'acide hippurique. C'est à l'état de sel d'ammoniaque ou de soude que l'acide hippurique est excrété par l'urine.

Liebig constata la présence de ce même acide, mais en petite quantité, dans l'urine normale de l'homme. Cette quantité peut s'accroître dans certains états pathologiques, tels que la chorée (Pettenkoffer), le diabète (Lehmann). Il en est de même à la suite de l'ingestion, par des individus sains, de certaines substances comme le toluène, l'acide benzoïque, l'aldéhyde benzoïque, l'acide cinnamique, l'acide quinique, etc...

8 grammes de quinate de chaux traversant l'organisme donnent 2 grammes d'acide hippurique; 30 grammes d'acide benzoïque en donnent 39 grammes.

L'acide benzoïque injecté dans le sang est éliminé sans modification dans les urines, tandis qu'il se transforme en grande partie en acide hippurique quand on injecte en même temps de la bile, du glycocolle, ou du glycocollate de soude (Kühne et Hallwachs).

CONSTITUTION DE L'ACIDE HIPPURIQUE

L'acide hippurique est aussi désigné sous le nom de *benzoylglycocolle*, nom qui répond à ses produits de décomposition et rend compte de sa constitution.

Cette constitution a été connue à la suite des expériences suivantes : lorsqu'on fait bouillir une solution d'acide hippurique avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu, il se dégage beaucoup d'acide carbonique, et la solution contient des sulfates de manganèse et d'ammoniaque ainsi que de l'acide benzoïque, qui se sépare par refroidissement (Pelouze).

L'oxyde puce de plomb réagit à la température de l'ébullition sur la solution d'acide hippurique en produisant de l'hippurate de plomb avec une partie de l'acide, tandis que l'autre partie dégage de l'acide carbonique en se transformant en benzamide, qu'on peut retirer de la liqueur après avoir épuisé l'action de l'oxyde de plomb et séparé tout le plomb (Fehling, 1838).

Dessaignes (*C. r. de l'Ac.*, t. XXI, p. 1224), à peu près à la même époque, remarquait que l'ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré, ou avec les alcalis fixes, le dédoublait en acide benzoïque et glycocolle :

$$C^{18}H^{9}AzO^{6} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{5}AzO^{4}.$$

M. Strecker considéra alors cet acide comme l'amide d'un acide glycolbenzoïque, et obtint en 1852, avec M. Socoloff, l'acide benzoglycollique $C^{18}H^{8}O^{8}$ par action de l'acide nitreux sur l'acide hippurique. En 1853, M. Dessaignes en fit la synthèse par action du glycocolle argentique ou zincique sur le chlorure benzoïque, synthèse qui ne rendait point un compte suffisant de la fonction acide de l'acide hippurique.

Mais le procédé de synthèse indiqué par M. Jazukowitsch rend facilement compte de cette fonction. M. Jazukowitsch fait agir l'acide chloracétique sur le benzamide :

$$C^{4}H^{3}ClO^{4} + C^{14}H^{7}AzO^{2} = C^{18}H^{9}AzO^{6} + HCl.$$

D'après les dédoublements de l'acide hippurique, d'après sa synthèse et ses propriétés, ce corps est à la fois un amide en tant que dérivé de l'acide benzoïque, et un acide monobasique en tant que dérivé de la glycollamine.

Formation. — On peut obtenir synthétiquement l'acide hippurique :

1° En traitant la glycollamine zincée par le chlorure benzoïque (Dessaignes) :

$$C^4H^4ZnAzO^4 + C^{14}H^5ClO^2 = C^{18}H^9AzO^6 + ZnCl ;$$

2° En traitant l'acide chloracétique par le benzamide (Jazukowitsch) :

$$C^4H^3ClO^4 + C^{14}H^7AzO^2 = C^{18}H^9AzO^6 + HCl.$$

Préparation. — La préparation de l'acide hippurique revient toujours à une précipitation au moyen de l'acide chlorhydrique. Mais le produit obtenu n'est pas toujours chimiquement pur, et c'est là ce qui a amené plusieurs auteurs à introduire des modifications dans le procédé primitif de préparation.

1° On réduit l'urine de vache fraîche à un sixième ou à un huitième de son volume primitif en évaporant à une douce chaleur. Après refroidissement on la mêle à 2 ou 3 volumes d'acide chlorhydrique concentré. L'acide hippurique se dépose et cristallise. On purifie ces cristaux en les chauffant à l'ébullition avec un lait de chaux, de manière que la plus grande partie de la matière reste sans se dissoudre. On précipite le liquide filtré par un excès de carbonate de soude, on fait bouillir, on filtre et l'on décompose de nouveau par un sel de chaux, par exemple au moyen du chlorure de calcium ; enfin on précipite par l'acide chlorhydrique. Le carbonate de chaux qui se précipite dans ces opérations entraîne la matière colorante (Schwarz).

L'acide hippurique peut contenir de l'acide benzoïque quand l'évaporation a été poussée trop loin. On sépare alors l'acide benzoïque par un lavage à l'éther.

L'emploi du microscope permet de constater si l'acide hippurique contient de l'acide benzoïque, ce dernier formant de larges feuillets souvent dendritiques.

2° M. Bensch, après évaporation, précipitation, traitement par un lait de chaux, ajoute au liquide filtré de l'alun jusqu'à réaction acide, laisse refroidir à 40 degrés, ajoute, tant qu'elle précipite, une dissolution de carbonate de soude, passe de nouveau, et enfin précipite par l'acide chlorhydrique.

Le précipité d'acide hippurique est repris par l'eau bouillante en présence du noir animal.

3° M. Gregory ajoute d'abord un lait de chaux à l'urine, fait bouillir quelques instants, passe à chaud et évapore rapidement. On applique ensuite un des deux procédés indiqués plus haut.

4° Lœwe transforme l'acide hippurique en sel de zinc. Il ajoute du sulfate de zinc à l'urine et réduit sans filtrer à 1/6 du volume primitif. Il filtre alors, lave à l'eau froide le précipité d'hippurate de zinc, le reprend par l'eau bouillante et précipite par l'acide chlorhydrique. Les cristaux sont séparés et lavés tant que l'eau passe colorée, puis exprimés à la presse.

Grâce à ce procédé, on évite la présence d'acide benzoïque.

5° On peut dissoudre l'acide brut dans une solution étendue et bouillante de soude, puis ajouter peu à peu jusqu'à décoloration de l'hypochlorite de soude, et enfin, lorsque la solution ne bout plus, de l'acide chlorhydrique jusqu'à

réaction acide. Une cristallisation postérieure suffit pour le purifier complètement.

6° L'urine, préalablement concentrée, est précipitée par l'acide chlorhydrique. Le produit impur est dissous dans l'eau bouillante et soumis à l'action d'un courant de chlore jusqu'à ce que le liquide présente une odeur de chlore très nette. Par refroidissement brusque, l'acide hippurique précipite, et par une seule cristallisation dans l'eau en présence de noir, on l'obtient pur (Curtius).

7° On peut précipiter sans évaporation dans une liqueur très acide et terminer en purifiant par l'un des autres procédés.

Les urines les plus avantageuses sont, d'après M. Boussingault, celles de chameau et d'éléphant, puis celle de vache, qui contient 13 grammes pour 1000. Celle de cheval contient 3 grammes, celle d'homme, 1 gramme environ.

On n'en a point trouvé dans celle de porc.

Propriétés. — L'acide hippurique forme de longs prismes incolores, transparents, quelquefois assez gros, du système rhombique.

Sa densité est 1,308 ; il a peu de saveur, est soluble dans 600 parties d'eau froide, bien plus soluble dans l'eau bouillante ou dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Il rougit fortement le tournesol. On profite de son insolubilité dans l'éther pour le séparer de l'acide benzoïque.

Il est moins soluble dans de l'eau qui contient de l'acide chlorhydrique que dans l'eau pure.

L'acide hippurique fond à 130 degrés et se reprend par refroidissement en masse cristalline. Il bout à 240 degrés, mais en se décomposant ; les vapeurs qu'il émet à cette température sont formées d'acide benzoïque, de benzonitrile, et d'un peu d'acide cyanhydrique, en même temps qu'il reste un résidu charbonneux.

On peut rapprocher de l'action de la chaleur celle du chlorure de zinc qui, en présence d'eau, donne de l'acide benzoïque et du glycocolle, tandis que le chlorure de zinc fondu donne du benzonitrile.

Sous l'influence prolongée des acides ou des alcalis, l'acide hippurique fixe les éléments de l'eau et donne de l'acide benzoïque et du glycocolle.

Examinons l'action spéciale des différents acides :

L'acide chlorhydrique concentré le dissout ; mais, en faisant bouillir la dissolution, il y a fixation d'eau :

$$C^{18}H^{9}AzO^{6} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{5}AzO^{4}.$$

Les acides nitrique et sulfurique étendus, l'acide oxalique agissent de même.

L'acide sulfurique concentré et chaud noircit, tandis qu'il se dégage du gaz sulfureux et de l'acide benzoïque.

L'acide sulfurique anhydre donne de l'acide sulfohippurique, $C^{18}H^{9}AzO^{6}S^{2}O^{6}$.

Le mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés le transforme en acide nitrohippurique, $C^{18}H^{8}(AzO^{4})AzO^{6}$.

L'ébullition avec les alcalis caustiques le dédouble, comme il a été dit, en benzoate et glycocolle.

Lorsqu'on fait passer du bioxyde d'azote dans une dissolution azotique d'acide hippurique, ou lorsqu'on fait agir l'acide nitreux, il se transforme, avec dégagement d'azote, en acide benzoglycollique. Cette même réaction se produit lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution alcaline d'acide hippurique :

$$C^{18}H^9AzO^6 + 3KHO^2 + 3Cl = C^{18}H^8O^8 + Az + 3KCl + 2H^2O^2.$$

L'eau chlorée seule n'a pas d'action; mais l'acide hippurique est altéré par une ébullition prolongée avec le chlorure de chaux.

Le chlore dégagé par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique donne des acides monochlorohippurique et dichlorohippurique. Le pentachlorure de phosphore donne deux corps différents de ces deux acides par 1 molécule d'eau en moins (Schwanert).

Lorsqu'on distille l'acide hippurique avec 4 fois son poids de chaux caustique, la chaux se carbonate, on obtient de l'ammoniaque et une huile odorante que Liebig supposait être de la benzine. En employant la baryte et en chauffant doucement, Gerhardt a obtenu ce même corps, mais point d'ammoniaque. Ce corps huileux, mis en contact avec l'acide chlorhydrique, se convertit immédiatement en paillettes blanches, qui, par distillation, donnent de la benzine.

Nous avons parlé de l'action du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, ainsi que de celle du bioxyde de plomb. Nous n'y reviendrons pas.

L'action de l'hydrogène naissant a été étudiée par MM. Erlenmeyer et Otto. Erlenmeyer indiqua la formation d'aldéhyde benzoïque et de glycocolle; M. Hermann, la production d'alcool benzylique. M. Otto, par action de l'amalgame de sodium sur l'hippurate de soude, obtint deux acides différents :

$$2C^{18}H^9AzO^6 + 3H^2 = \underbrace{C^{36}H^{24}Az^2O^{12}}_{\text{Acide hydrobenzurique}},$$

et

$$2C^{18}H^9AzO^6 + 4H^2 = \underbrace{C^{32}H^{21}AzO^8}_{\text{Acide hydrobenzylurique}} + \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycocolle}}.$$

Dosage de l'acide hippurique.

Pour doser l'acide hippurique dans l'urine, Liebig conseille d'évaporer au bain-marie à consistance sirupeuse, d'ajouter de l'acide chlorhydrique, de filtrer et de laver cinq ou six fois à l'éther. Ce procédé paraît donner de bons résultats.

Werden ajoute à l'urine de l'azotate de baryte et de la baryte caustique, filtre et neutralise exactement. Il ajoute goutte à goutte une solution titrée de chlorure ferrique, jusqu'au moment où une goutte d'urine bleuit un papier imprégné de prussiate jaune. Ce procédé est fondé sur l'insolubilité de l'hippurate ferrique $(C^{18}H^8AzO^6)^6Fe^4$. On peut conserver quelques doutes sur la formule de ce sel.

D'après Henneberg, Stohmann et Rautenberg, il convient d'opérer comme il suit : au bain-marie 200 centimètres cubes d'urine sont évaporés de façon à laisser 50 centimètres cubes, auxquels on ajoute 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On abandonne longtemps dans un lieu froid et l'on rassemble l'acide hippurique sur un filtre séché à 100 degrés et pesé. On recueille le liquide de filtration dans une éprouvette graduée, on lave avec un peu d'eau froide jusqu'à ce qu'elle s'écoule incolore; on comprime doucement le filtre avec le précipité et on le dessèche à 100 degrés jusqu'à cessation de perte de poids; on pèse et, le poids du filtre étant connu, on a celui de l'acide. Au poids d'acide trouvé, on ajoute 10 milligrammes pour chaque fois 6 centimètres cubes d'eau de filtration et de lavage.

G. Kühn recommande de décolorer l'urine au noir animal avant l'évaporation. On peut le faire, mais cette opération n'est pas nécessaire.

Hippurates.

L'acide hippurique est monobasique. Les hippurates alcalins sont solubles et cristallisent difficilement; les sels de fer les précipitent couleur isabelle. La réaction caractéristique des hippurates est de donner de la benzine et de l'ammoniaque quand on les chauffe avec un excès de potasse.

Hippurate d'ammoniaque. — Le *sel neutre* paraît ne pas exister. Un *sel acide* se forme en présence d'un excès d'ammoniaque; sa formule est $C^{18}H^{8}(AzH^{4})AzO^{6}.C^{18}H^{9}AzO^{6}+H^{2}O^{2}$. Il cristallise en prismes à base carrée.

Hippurate de potasse, $C^{18}H^{8}KAzO^{6}+H^{2}O^{2}$. — Prismes obliques à base rhombe, solubles dans l'eau et dans l'alcool. On les purifie par cristallisations répétées dans l'alcool et lavage à l'éther.

Le *sel acide* $C^{18}H^{8}KAzO^{6}.C^{18}H^{9}AzO^{6}+H^{2}O^{2}$ se dépose en présence d'un excès d'acide. Il est en lamelles brillantes qui, au microscope, paraissent être des prismes à base rectangulaire.

Hippurate de soude, $4\,C^{18}H^{8}NaAzO^{6}+H^{2}O^{2}$. — Sel incristallisable, soluble dans l'eau et l'alcool chaud, peu soluble dans l'éther. La formule est douteuse.

Hippurate de baryte, $C^{18}H^{8}BaAzO^{6}+HO$. — Prismes microscopiques à base rectangle, formés par action à chaud de l'acide hippurique sur le carbonate de baryte.

Avec le benzoate de baryte ce sel paraît donner :

$$C^{18}H^{8}BaAzO^{6}.C^{14}H^{5}BaO^{4}+5HO.$$

Hippurate de strontiane, $C^{18}H^{8}SrAzO^{6}+5HO$. — Sel cristallisable, peu soluble.

Hippurate de chaux, $C^{18}H^{8}CaAzO^{6}+3HO$. — On dissout l'acide hippurique dans un lait de chaux, on filtre, et, dans la liqueur filtrée, on fait passer du gaz carbonique afin de séparer l'excès de chaux à l'état de carbonate. On laisse cristalliser. Les cristaux sont ou des lames ou des prismes du système rhombique, solubles dans 10 parties d'eau froide et dans 6 parties d'eau à 100 degrés.

Hippurate de magnésie, $C^{18}H^{8}MgAzO^{6}+5HO$. — Cristaux en mamelons, obtenus en concentrant une solution d'acide hippurique additionnée de carbonate de magnésie.

Hippurate de zinc. — Même formule que le sel de magnésie. Lamelles micacées obtenues avec les sels de zinc et les hippurates solubles, ou l'acide hippurique et le zinc à 100 degrés. Sel à réaction acide, soluble dans 4 parties d'eau bouillante, 53 p. 16 d'eau à 17°,5 et dans 60 p. 5 d'alcool à 82 centièmes.

Hippurate de cobalt. — Même formule. Cristaux rosés, assez solubles.

Hippurate de nickel. — Même formule. Croûtes cristallines, vert-pomme, peu solubles dans l'eau froide.

Hippurate ferrique, $(C^{18}H^{8}AzO^{6})^{3}Fe^{2}$, ou une formule double. — Il a été obtenu par Werden (voy. *Dosage de l'acide hippurique*). D'après Salkowski, le rapport de l'azote au fer est 2 Az à 1 Fe et non 3 Az à 2 Fe, et le sel serait basique; par la chaleur on aurait un sel plus basique dans lequel le rapport serait 3 Az à 2 Fe, ce qui répond à la formule. Ces sels, considérés comme insolubles, sont un peu solubles en présence d'un excès d'acide hippurique ou d'un excès de chlorure ferrique.

Hippurate de cuivre, $C^{18}H^{8}CuAzO^{6}+3HO$. — Il est obtenu par double décomposition entre l'hippurate de potasse, en solution concentrée, et le sulfate de cuivre. Sel en prismes rhomboïdaux, obliques, d'un beau bleu-ciel, qui, chauffés, perdent de l'eau et verdissent. Ce sel peut être purifié par l'alcool.

Hippurate de plomb, $C^{18}H^{8}PbAzO^{6}+2HO$ et $+3HO$. — Sel formé par double décomposition entre les hippurates alcalins et les sels de plomb. Précipité blanc, un peu soluble dans l'eau bouillante, qui, en refroidissant, abandonne des aiguilles renfermant 2HO, et, pour la formule atomique, 2 molécules d'eau. Au contact de l'eau, ces cristaux s'hydratent et se changent en tables rectangulaires.

Hippurate d'argent, $C^{18}H^{8}AgAzO^{6}+HO$. — On précipite l'hippurate de potasse par l'azotate d'argent. Le précipité caillebotté qui se forme est blanc et soluble dans l'eau bouillante, qui, en refroidissant, l'abandonne sous forme d'aiguilles soyeuses.

ÉTHERS HIPPURIQUES

Voy. ENCYCL. CHIM., t. VII, *Chimie organique, Éthers.*

AMIDE HIPPURIQUE.

Éq... $C^{18}H^{10}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{9}H^{8}AzO^{2}.AzH^{2}$.

SYN. — *Hippuramide.*

Cet amide résulte de l'action prolongée de l'ammoniaque sur l'éther méthylhippurique en solution dans l'alcool. On le trouve, après concentration par évaporation, dans le résidu de l'évaporation.

Il est soluble dans 100 parties d'eau à 15 degrés, dans 50 parties d'alcool et dans 80 parties d'esprit de bois. Par action des alcalis, il fixe d'accord 1 molécule d'eau et régénère ainsi de l'ammoniaque et de l'acide hippurique (Jacquemin et Schlagdenhauffen, *Compt. rend.*, t. XLV, p. 1011).

DÉRIVÉS DE L'ACIDE HIPPURIQUE

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACIDE HIPPURIQUE. CHLORURES HIPPURIQUES.

Cette action a été étudiée par Schwanert (*Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CXII, p. 59). Quand une petite quantité de perchlorure de phosphore réagit sur l'acide hippurique, il se forme deux corps ayant les formules des acides mono et dichlorohippuriques moins 1 molécule d'eau. Quand on distille un mélange de perchlorure de phosphore et d'acide hippurique, il passe d'abord de l'oxychlorure de phosphore, puis, à 190-200 degrés, un liquide visqueux; de 220 à 250 degrés le col de la cornue se remplit de cristaux. On sépare chacun de ces produits et, en rectifiant, on sépare vers 120 degrés l'oxychlorure de phosphore, à 190 degrés du chlorure de benzoyle, vers 200 degrés une huile qui à l'exsiccateur cristallise et a pour composition $C^{18}H^{6}ClAzO^{2}$. Ces cristaux, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool, fondent de 40 à 50 degrés et distillent sans altération vers 200 degrés. Ce composé n'est point précipité par les chlorures de platine et de mercure, ou par l'azotate d'argent; la potasse aqueuse ou alcoolique est sur lui sans action, mais par fusion, surtout par fusions répétées, on a de l'ammoniaque et de l'acide benzoïque, la décomposition n'étant encore que partielle. Le *chlorhydrate*, $C^{18}H^{6}ClAzO^{2}.HCl$, est très instable. Par fractionnements répétés de l'huile brute, on a obtenu un second composé, $C^{18}H^{5}Cl^{2}AzO^{2}$, qui est cristallisé et facilement soluble dans l'éther.

Remarquons que les quantités en présence d'acide hippurique et de perchlo-

rure de phosphore peuvent jouer un rôle important, quant à la quantité d'oxygène que conservera le chlorure hippurique formé. En admettant les deux formules $C^{18}H^6ClAzO^2$ et $C^{18}H^5Cl^2AzO^2$, Rügheimer a considéré ces deux chlorures comme les dérivés d'un même corps, $C^{18}H^7AzO^2$. Pour Rügheimer, ces deux chlorures auraient pu être une γ-oxychlorisoquinoléine et une γ-oxydichlorisoquinoléine et il tenta d'isoler l'isoquinoléine. Ses recherches ne confirmèrent point cette manière de voir (Rügheimer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 1169; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 526).

Le *bichlorure*, $C^{18}H^5Cl^2AzO^2$, se forme quand on distille 1 molécule d'acide hippurique et 2 molécules de perchlorure de phosphore. On a d'abord de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de benzoyle, puis finalement le dichlorure hippurique.

ANHYDRIDE HIPPURIQUE.

Éq... $C^{32}H^{13}AzO^6$.
At... $C^9H^8AzO^2.C^7H^5O$.

Cet anhydride se forme par réaction de l'hippurate d'argent et du chlorure benzoïque en présence d'éther.

Il a l'aspect d'une résine foncée et est soluble dans l'alcool et dans l'éther (Kraut, Hartmann).

ACIDES CHLOROHIPPURIQUES.

ACIDE MONOCHLOROHIPPURIQUE.

Quand, sur 1 partie d'acide hippurique, additionnée de 6 à 9 parties d'acide chlorhydrique, on fait agir 2 à 3 parties de chlorate de potasse, et qu'après addition totale de ce sel on porte le tout à l'ébullition, on constate, après refroidissement, qu'il se dépose une masse jaune huileuse; c'est un mélange d'acide mono et d'acide dichloré.

Par l'eau chaude, on sépare l'acide monochloré, qui est le plus soluble des deux. L'acide monochloré est considéré comme un acide m-monochlorohippurique. On en fait un sel de chaux qu'on amène à cristallisation et dont, par action de l'acide oxalique ou de l'acide sulfurique, en présence de noir animal lavé, on sépare l'acide pur.

Cet acide est incristallisable, peu soluble dans l'eau, fond dans l'eau chaude, et est légèrement soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide azotique le dissout sans l'altérer; les alcalis le résinifient (Otto, Grœbe, Schaltzen). L'acide chlorhydrique concentré le décompose à chaud en acide m-chlorobenzoïque et glycolamine.

Les principaux sels sont :

Le *sel acide de soude* $C^{18}H^{7}ClAzO^{6}.Na.C^{18}H^{8}ClAzO^{6}+HO$, qui cristallise difficilement;

Le *sel ammoniacal*, qui est décomposable au-dessous de 100 degrés;

Le *sel de chaux* $C^{18}H^{7}ClCaAzO^{6}+2H^{2}O^{2}$, obtenu en neutralisant une solution alcoolique de l'acide avec un lait de chaux, et en séparant ensuite l'excès de chaux de la liqueur filtrée. Il est en lamelles brillantes.

Le *sel de plomb* se forme en faisant réagir l'azotate de plomb sur le sel de chaux.

Il cristallise en aiguilles anhydres, fusibles entre 100 et 120 degrés.

Le *sel d'argent* se prépare comme le sel de plomb. Il résiste à l'action de la lumière, et ne se décompose pas dans l'eau chaude.

ACIDE DICHLOROHIPPURIQUE.

On sait comment il se forme.

C'est une masse cristalline grenue et molle, bien moins soluble que l'acide monochloré dans l'eau froide, mais un peu plus soluble dans l'eau chaude. Par décomposition, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, il donne de l'acide dichlorobenzoïque.

Les sels alcalins sont très solubles.

Les principaux sels sont :

Le *sel de soude* $C^{18}H^{6}Cl^{2}NaAzO^{6}+H^{2}O^{2}$, qui, obtenu en saturant par la soude la solution alcoolique de l'acide, est en petits cristaux blancs, un peu mous.

Le *sel de chaux* cristallise à chaud avec 5HO (ou 5 molécules pour la formule atomique), et à froid avec 9 ou 10 HO.

Le *sel de baryte* renferme 3HO (ou 3 molécules d'eau pour la formule atomique). Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles.

Les *sels de plomb* obtenus sont au nombre de deux. — Le *se* $C^{18}H^{6}Cl^{2}PbAzO^{6}+2H^{2}O^{2}$ s'obtient avec l'acétate de plomb et le sel de chaux.

Le *sel basique* $C^{18}H^{6}Cl^{2}PbAzO^{6}PbO+3H^{2}O^{2}$ se forme dans les mêmes conditions quand on précipite à chaud.

Le *sel d'argent* est anhydre et peu soluble dans l'eau.

L'*éther éthylique* de cet acide est une huile jaunâtre.

ACIDE BROMOHIPPURIQUE.

Éq... $C^{18}H^{8}Br.AzO^{6}$.
At... $C^{9}H^{8}BrAzO^{3}$.

On chauffe de l'acide hippurique en solution alcoolique et on ajoute du brome; puis on diminue le volume du liquide par évaporation et l'acide bromé précipite en fines aiguilles.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et se décompose à l'air humide (Maier, *Zeit. für Chem.*, 1865, p. 415).

ACIDE P-BROMOHIPPURIQUE.

Il a été rencontré dans l'urine des chiens, accompagné de p-bromotoluol, après absorption d'acide p-bromobenzoïque (Preusse).

Fines aiguilles, presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Par décomposition, il donne de l'acide p-bromobenzoïque.

Son *sel de baryte* cristallise en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau froide.

ACIDES IODOHIPPURIQUES.

Un acide iodohippurique est préparé comme l'acide bromohippurique.

Il est en fines aiguilles, qui se décomposent à 90 degrés en perdant de l'iode (Maier, *loc. cit.*).

Un acide isomère a été obtenu par P. Griess, en traitant le sulfate diazohippurique par l'acide iodhydrique.

C'est un composé très stable, en lamelles cristallines solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Dans cet acide l'iode serait substitué dans le radical benzoyle, tandis que dans le premier, acide de Maier, il serait substitué dans le glycocolle (Griess, *Ber.*, t. I, p. 190).

ACIDES NITROHIPPURIQUES.

Éq... $C^{18}H^{8}Az^{2}O^{10} = C^{18}H^{8}(AzO^{4})AzO^{6}$.
At... $C^{9}H^{8}Az^{2}O^{5}$.

ACIDE M-NITROHIPPURIQUE.

Cet acide a été préparé et étudié par Bertagnini (*Ann. der Chem. u. Phar.*, t. LXXVIII, p. 109).

Formation. — Il se produit par l'action d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique sur l'acide hippurique.

On le retrouve dans l'urine après absorption d'acide nitrobenzoïque.

Préparation. — Dans 4 parties d'acide azotique à 1,5, on ajoute égal volume d'acide sulfurique concentré; dans ce mélange bien froid, et en évitant tout échauffement, on dissout peu à peu 1 partie d'acide hippurique. Au bout de quelques heures, on étend de 3 volumes d'eau, et le liquide abandonné à lui-même ne tarde pas à déposer de belles aiguilles d'acide nitrohippurique. Une addition de carbonate de soude dans les eaux mères, addition telle que ces

eaux commencent à se troubler, détermine la séparation d'une nouvelle quantité d'acide. On purifie l'acide obtenu en faisant un sel de chaux qu'on décompose par l'acide chlorhydrique et en faisant cristalliser plusieurs fois l'acide dans l'eau bouillante.

Propriétés. — Cet acide est en aiguilles incolores, fusibles à 150 degrés, à 162 degrés (Conrad), solubles dans 271 parties d'eau à 23 degrés (B.); une trace d'impureté augmente beaucoup la solubilité de l'acide dans l'eau, mais elle rend aussi la cristallisation de l'acide difficile ou impossible.

Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, et assez soluble dans l'eau contenant déjà en solution certains sels, tels que le phosphate de soude. L'explication de ce fait est facile à concevoir.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, il dégage des vapeurs d'acide nitrobenzoïque; un échauffement brusque paraît donner du benzonitrile nitré.

L'acide chlorhydrique fumant le transforme à l'ébullition en glycocolle et en acide nitrobenzoïque.

Les réducteurs, l'acide sulfhydrique en particulier en présence des alcalis, le transforment en acide amidohippurique.

La potasse concentrée à chaud en dégage de l'ammoniaque.

Les sels ont été étudiés par Bertagnini; ils sont généralement solubles dans l'eau, souvent dans l'alcool et en aiguilles cristallines disposées en groupes concentriques. Les principaux sont les suivants :

Sel d'ammoniaque. — Il est très instable.

Sel de potasse. — Il a une réaction alcaline et est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de soude. — Il est moins soluble dans l'alcool que le sel de potasse.

Sel de baryte. — Aiguilles cristallines enchevêtrées.

Sel de chaux $C^{18}H^7(AzO^4)CaAzO^6 + 3HO$. — Aiguilles à réaction neutre, très solubles dans l'eau bouillante.

Sel de magnésie. — Petits cristaux, très solubles dans l'alcool.

Sel de zinc $C^{18}H^7(AzO^4)ZnAzO^6 + 3H^2O^2$. — On fait réagir le chlorure de zinc et le sel de chaux; il est en petites aiguilles peu solubles.

Sel ferrique. — Précipité jaune floconneux, incristallisable.

Sel de cuivre. — Précipité bleu clair, soluble dans l'alcool bouillant qui l'abandonne par refroidissement en cristaux renfermant 5 équivalents d'eau (ou 5 molécules pour la formule atomique).

Sel de plomb. — Il est obtenu avec des solutions de nitrate de plomb et du sel de chaux. A froid, on a un précipité cristallin qui paraît contenir $5H^2O^2$; formé à 110 degrés, c'est un précipité blanc, dense, qui paraît être anhydre.

Sel d'argent. — Il est préparé comme le sel précédent, est très soluble dans l'eau bouillante qui, en refroidissant, l'abandonne en aiguilles anhydres, altérables à la lumière si elles sont humides.

ACIDE P-NITROHIPPURIQUE.

Cet acide se retrouve dans l'urine après ingestion de paranitrotoluène.

Préparation. — L'urine évaporée laisse un résidu sirupeux où bientôt déposent des cristaux. Ils sont essorés et dissous dans l'alcool chaud; l'alcool par concentration abandonne du paranitrohippurate d'urée. Ce sel est décomposé par le carbonate de baryte; il est facile de se débarrasser de l'urée en lavant avec un peu d'eau, le sel de baryte étant très peu soluble dans l'eau froide; on dissout ensuite le sel de baryte dans l'alcool et on le décompose par l'acide sulfurique (Jaffé, *Ber.*, t. VII, p. 1673).

Propriétés. — Cet acide est en grands prismes orangés; mais, si on le précipite de la dissolution aqueuse d'un de ses sels, il est d'abord en gouttelettes huileuses qui se transforment ensuite en cristaux. Il fond, en se décomposant, à 129 degrés, est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Comme produit de décomposition il donne de l'acide p-nitrobenzoïque.

Les principaux sels sont les suivants :

Sel de baryte $C^{18}H^7BaAz^2O^{10} + 2H^2O^2$. — Cristaux jaunes, assez solubles dans l'eau chaude, et devenant anhydres quand on les chauffe à 100 degrés.

Sel d'argent. — Cristaux anhydres, brillants, incolores, obtenus par refroidissement de sa solution dans l'eau chaude.

Sel d'urée $C^{18}H^8Az^2O^{10}.C^2H^4Az^2O^2$. — On en connaît l'origine. Il est en lamelles nacrées, fusibles avec décomposition à 180 degrés, solubles dans l'eau et dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther.

Ce sel présente une réaction acide.

ACIDE SULFOHIPPURIQUE.

Éq... $C^{18}H^9AzS^2O^{12}$.
At... $C^9H^9AzSO^6$.

L'acide hippurique absorbe les vapeurs d'acide sulfurique anhydre, donne un liquide brun qui est dissous dans l'eau, neutralisé par le carbonate de plomb et décomposé par l'acide sulfhydrique. La liqueur limpide provenant de cette réaction laisse, après évaporation, une masse jaune, amorphe et déliquescente (Schwanert). Ce corps donne, avec l'acide nitreux, de l'acide sulfobenzoïque et un liquide huileux qu'on pense contenir du glycocolle. Cette réaction lui a fait attribuer la formule atomique $SO^3H.C^6H^4.CO.AzH.CH^2.CO^2H$, qui en fait un acide bibasique.

Le *sel de baryte* est $C^{18}H^7Ba^2AzS^2O^{12} + H^2O^2$ après dessiccation en présence d'acide sulfurique. Il cristallise en aiguilles.

Le *sel de plomb* paraît avoir une formule analogue, mais on a aussi :

$$C^{18}H^7Pb^2AzS^2O^{12}.Pb^2O^2.$$

ACIDE AMIDOHIPPURIQUE.

Éq... $C^{18}H^{10}Az^2O^6$.
At... $C^9H^{10}Az^2O^3 = AzH[C^7H^4(AzH^2)O]CH^2.CO^2H$.

Cet acide, acide m-amidohippurique, se forme par action de HS sur l'acide nitrohippurique dissous dans le sulfure d'ammonium. Après réaction on évapore, on filtre, on acidifie et on laisse cristalliser : il faut purifier les cristaux. Ils retiennent de l'eau qu'ils ne perdent qu'à 120-130 degrés et se décomposent à 150 degrés ou un peu au-dessus; ils fondent à 194 degrés (Conrad).

Il se dissout dans 360 à 370 parties d'eau à 20 degrés, dans 1200 parties d'alcool absolu à 15 degrés, et est insoluble dans l'éther. Abandonné avec de l'acide chlorhydrique concentré, il donne un *chlorhydrate* cristallisé en lamelles, qui paraît être $C^{18}H^{10}Az^2O^6.HCl$, mais ce chlorhydrate abandonne déjà de l'acide chlorhydrique à la température ordinaire.

Comme produit de décomposition on a de l'acide m-amidobenzoïque.

De ce composé se rapprochent les acides uramidohippurique et carboxamidohippurique.

ACIDE HIPPURYLAMIDOACÉTIQUE.

Éq... $C^{22}H^{12}Az^2O^8$.
At... $C^{11}H^{12}Az^2O^4$.

Formation. — Par action du chlorure de benzoyle sur le glycocolle. Cet acide se forme en même temps que l'acide hippurique et un autre acide de la formule $C^{20}H^{12}Az^3O^8$ (Curtius, *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XXVI, p. 171).

Préparation. — Le produit brut de la réaction est repris par l'alcool absolu qui dissout l'acide hippurylamidoacétique et l'acide hippurique. On enlève ensuite l'acide hippurique au moyen du chloroforme chaud, qui le dissout seul. On fait ensuite cristalliser.

Propriétés. — Lamelles orthorhombiques, fusibles à 206°,5, solubles dans l'alcool bouillant, insolubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. D'après l'action exercée par les alcalis à chaud sur cet acide, on obtient comme produits ultimes du glycocolle et de l'acide benzoïque; par action ménagée on a du glycocolle et de l'acide hippurique. Ce corps, d'après cette dernière réaction, est donc à l'acide hippurique ce que l'acide hippurique est au glycocolle.

C'est un acide monobasique. Les principaux sels sont :

Le *sel de thallium* $C^{22}H^{11}TlAz^2O^8$, qui cristallise dans le vide en lamelles clinorhombiques, solubles dans l'ammoniaque et dans l'alcool chaud;

Le *sel de baryte*, qui cristallise avec 5 HO et est très soluble;

Le *sel de zinc* $(C^{22}H^{11}Az^2O^8)^2Zn^2 + 11/2H^2O^2$, qui cristallise en aiguilles ou en lamelles par évaporation dans le vide;

Le *sel d'argent*, qui cristallise anhydre dans l'eau bouillante; sec, il peut, sans s'altérer, être chauffé jusqu'à 105 degrés.

En tant qu'acide, l'acide hippurylamidoacétique donne des éthers; on a préparé l'éther éthylique.

Éther éthylique, $C^{22}H^{11}Az^2O^8.C^4H^5$. — Cet éther est en lamelles brillantes, fusibles à 117 degrés, légèrement solubles dans l'éther, plus solubles dans le chloroforme et très solubles dans l'alcool.

AMIDE HIPPURYLAMIDOACÉTIQUE.

Éq... $C^{22}H^{11}Az^2O^6.AzH^2$.
At... $C^{11}H^{11}Az^2O^3.AzH^2$.

Cet amide est en cristaux tricliniques, fusibles à 202 degrés, insolubles dans le chloroforme et la benzine.

Son *chlorhydrate* cristallise, mais est très instable.

ACIDE DIAZOHIPPURIQUE.

Éq... $C^{18}H^7Az^3O^6 + 3/2H^2O^2$.
At... $C^9H^7Az^3O^3 + 3/2H^2O$.

Formation. — On traite l'acide amidohippurique par l'acide nitreux. On a ainsi le nitrate de l'acide (P. Griess, *Zeit. für Chem.*, 1862, p. 27).

Propriétés. — L'acide est en prismes blancs, explosifs, solubles dans l'eau.

Le *chloraurate* a pour formule $C^{18}H^7Az^3O^6.HCl.Au^2Cl^3$.

Le *nitrate*, le *sulfate* et un *sel de potasse* sont incristallisables.

Le *perbromure* $C^{18}H^7Az^3O^6.HBr.Br^2$, ou mieux le bibromure de bromhydrate, obtenu par action directe du brome sur une solution du nitrate, donne, par action de l'ammoniaque, un *amide diazohippurique*, ou mieux un *imide*, $C^{18}H^7Az^3O^6.AzH$.

Avec l'acide iodhydrique, l'acide diazohippurique donne de l'acide iodohippurique.

Produits d'oxydation de l'acide hippurique.

Le peroxyde de plomb et l'acide sulfurique étendu donnent, avec l'acide hippurique, de l'*hipparafine-éthylidène-dibenzamide* (Schwarz, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXXVI, p. 201) et de l'*hipparine* (Mayer, *Ann.*, t. CXXVII, p. 161).

L'*hipparine*, $C^{16}H^{9}AzO^{4}$, est en belles aiguilles fusibles à 45°,7, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante.

Produits de réduction de l'acide hippurique.

La réduction est faite en liqueur acide ou en liqueur alcaline.

1° RÉDUCTION EN LIQUEUR ACIDE

L'amalgame de sodium en liqueur aqueuse chlorhydrique acide donne de la glycolamine, de l'alcool benzylique, un corps cristallin, $C^{28}H^{14}O^{4}$, et un acide, $C^{18}H^{13}AzO^{6}$, dont la formule est douteuse (Hermann, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CXXXIII, p. 335).

2° RÉDUCTION EN LIQUEUR ALCALINE

L'amalgame de sodium, agissant en liqueur alcaline sur l'acide hippurique en liqueur alcaline, donne d'abord de l'acide hydrobenzurique, puis de l'acide hydrobenzylurique. En précipitant ces acides par l'acide sulfurique et en traitant le produit huileux formé par de l'éther pur, on dissout seulement l'acide hydrobenzylurique (Otto, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXIV, p. 303).

Acide hydrobenzurique, $C^{36}H^{24}Az^{2}O^{12}$. — Masse jaune ressemblant à de la térébenthine, insoluble dans l'éther et l'eau bouillante, soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu bouillant. Cependant, au bout de plusieurs mois, il finit par cristalliser; sous l'influence de l'acide chlorhydrique, il donne entre autres produits un acide bibasique qui est peut-être $C^{28}H^{8}O^{8}$. Sa solution ammoniacale précipite les sels métalliques.

Acide hydrobenzylurique, $C^{32}H^{24}AzO^{8}$. — Huile jaunâtre difficilement solidifiable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool absolu. Sous l'influence de l'air, à la longue, il donne de l'acide hydroxybenzylurique.

Acide hydroxybenzylurique, $C^{32}H^{21}AzO^{10}$. — Il est rapidement formé quand on chauffe à l'air l'acide précédent avec des alcalis. Masse cristalline blanchâtre, fusible à 60-70 degrés, soluble dans l'acide sulfurique concentré et y donnant, sous l'influence d'une faible chaleur, une coloration rouge-cerise. Les alcalis à l'ébullition le dédoublent en glycolamine, alcool benzylique, et en un acide de la formule $C^{28}H^{18}O^{10}$.

A l'exsiccateur, il finit par perdre H^2O^2 et par donner un acide, $C^{32}H^{19}AzO^8$.

Le *sel de chaux* cristallise avec 3 HO, est soluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool.

L'acide $C^{32}H^{19}AzO^8$ fond à 70-75 degrés. Son *sel de chaux* renferme 3 HO, et est moins soluble dans l'eau que le sel de l'acide précédent.

BENZOYLLEUCINE.

Éq... $C^{26}H^{17}AzO^6$.
At... $C^{13}H^{17}AzO^3 = AzH(C^7H^5O).C^5H^{10}.CO^2H$.

On l'obtient en chauffant de la leucine avec de l'acide benzoïque à 200 degrés; il se forme en même temps du leucinimide. On sépare les deux corps au moyen de l'éther, qui dissout la benzoylleucine seule (Destrem, *Bull. chim.*, t. XXX, p. 481).

Elle cristallise en petits grains, solubles dans l'alcool.

Son *anhydride*, $(C^{26}H^{16}AzO^4)^2O^2$, est jaune, amorphe, fusible à 85 degrés, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool (Destrem, *loc. cit.*, p. 561).

II

AMIDES DES ACIDES TOLUIQUES ET DES ACIDES ISOMÈRES

I

Amides de l'acide α-toluylique ou phénylacétique.

Éq... $C^{16}H^8O^4$.
At... $C^6H^5.CH^2.COOH$.

PHÉNYLACÉTAMIDE.

Éq... $C^{16}H^9AzO^2$.
At... $C^8H^7O.AzH^2 = C^6H^5.CH^2.CO.AzH^2$.

Cet amide est en lamelles ou en tables cristallines, fusibles à 154-155 degrés, bouillant à 281-284 degrés (Weddige, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. VII, p. 100; Hoogewerff, Dorp, *Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. V, p. 252). Il est très peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, facilement soluble dans l'eau bouillante et l'alcool.

Il dissout l'oxyde mercurique en donnant de fines aiguilles cristallines, fusibles à 208 degrés (Reimer).

Il se combine avec les aldéhydes, 2 molécules perdant chacune H et l'aldéhyde perdant O^2.

Cette combinaison est obtenue en chauffant un mélange de 1 partie de méthylal et de 3 parties de cyanure de benzyle, d'abord avec un mélange à volumes égaux d'acide acétique cristallisable et d'acide sulfurique concentré, puis avec de l'acide sulfurique concentré ; on abandonne le tout pendant quelques heures et on précipite par l'eau (Hepp, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 1650).

On a :

$$2\,C^{12}H^5.C^2H^2.C^2Az + C^2H^2(C^2H^3O^2)^2 + 2\,H^2O^2$$
$$= (C^{12}H^5.C^2H^2.C^2O^2.AzH)^2.C^2H^2 + 2\,C^2H^4O^2,$$

qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fusibles à 205 degrés, distillables en grande partie sans décomposition, presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, facilement solubles dans le sulfure de carbone.

Avec l'acétaldéhyde et l'amide α-toluylique, en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique au maximum de concentration, on a l'*éthylidènediphényldiacétamide*, qui a été obtenu par Bernthsen (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXIV, p. 318) en cristaux fusibles à 227-228 degrés, assez solubles dans l'alcool bouillant. Ce corps résiste à l'action de la soude étendue et est décomposé conformément aux réactions générales par action à chaud de l'acide chlorhydrique. Le chloral agirait comme l'aldéhyde, en donnant un *trichloréthylidènediphényldiacétamide*, $C^{36}H^{17}Cl^3Az^2O^4$ (Hepp, *Ber.*, etc., t. X, p. 1651), en petites aiguilles, sublimables sans fondre.

ACIDE PHÉNACÉTURIQUE.

Éq... $C^{20}H^{11}AzO^6$.
At... $C^6H^5.CH^2.CO.AzH(CH^2.COOH)$.

En remplaçant H dans l'amide par le groupement $C^4H^3O^6$, on a un amide complexe acide, qui existe normalement dans l'urine de cheval, de 50 à 80 centigrammes par litre (E. Salkowski, *Ber.*, t. XVII, p. 3010).

Pour le retirer de l'urine, on évapore ce liquide, on l'additionne d'alcool, la liqueur alcoolique séparée est évaporée, légèrement acidulée à l'acide sulfurique, agitée avec de l'éther alcoolique; cette dernière solution éthérée est évaporée, et le résidu est transformé en sel de chaux. Ce sel est enfin décomposé par une quantité voulue d'acide chlorhydrique.

Cet acide est en cristaux plats ou en prismes droits épais, présentant deux aplatissements ; ces cristaux fondent à 143 degrés.

1 partie d'acide se dissout à 11°,2 dans 136,2 parties d'eau ; il est très peu soluble dans l'alcool.

A chaud, l'acide chlorhydrique le transforme en acide α-toluylique et en glycolamine.

Sels.

Les principaux sels sont les suivants :

Sel de chaux. — Lamelles brillantes, renfermant 1 molécule d'eau. 1 partie de sel anhydre est soluble dans 31,56 parties d'eau à 11°,2.

Sel de cuivre. — Lamelles bleu verdâtre, renfermant 1 équivalent d'eau, ou 1 molécule pour la formule atomique.

Sel d'argent. — Précipité amorphe, presque insoluble.
L'*éther éthylique* de cet acide fond à 79 degrés (Hotter, *Ber.*, t. XX, p. 84).

ACIDE DITOLUYLDIAMIDOPYRUVIQUE.

Éq... $C^{38}H^{20}AzO^{8}$.
At... $(CH^{3}.C^{6}H^{4}.CO.AzH)^{2}.C(CH^{3}).COOH$.

Pour l'obtenir, on introduit 2 molécules de cyanure de benzyle dans une dissolution bien refroidie de 1 molécule d'acide pyruvique dans l'acide sulfurique (Böttinger, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 1680).
Corps fusible à 145 degrés.

NITRILE α-TOLUYLIQUE, OU CYANURE DE BENZYLE.

Éq... $C^{16}H^{7}Az = C^{12}H^{5}.C^{2}H^{2}(C^{2}Az)$.
At... $C^{8}H^{7}Az = C^{6}H^{5}.CH^{2}.CAz$.

Ce nitrile forme la majeure partie de l'essence de capucine (*Tropæolum majus*) et de l'essence de cresson des jardins (*Lepidium sativum*) (Hofmann).
Il s'obtient en faisant bouillir le chlorure de benzyle avec de l'alcool et du cyanure de potassium (Cannizaro).
C'est un liquide bouillant à 231°,7-232 degrés et à 107-107°,4 sous la pression de 12 millimètres (Anschütz, Berns, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 1390).
Sa densité est 1,0155 à 8 degrés et 1,0146 à 18 degrés.
Le zinc et l'acide chlorhydrique transforment sa solution alcoolique en phényléthylamine, en deux autres bases et en ammoniaque.
Le brome donne du phénylbromacétonitrile et un bibromure, $C^{14}H^{7}.C^{2}Az.Br^{2}$. En chauffant les produits de la réaction à 160-180 degrés, on a du nitrile diphénylmaléique et une petite quantité d'un corps isomère (Reimer).

Avec le zinc-éthyle, il réagit avec violence en donnant de la cyanobenzine et de la benzacine.

Avec l'hydrogène sulfuré, il donne l'amide α-sulfotoluylique.

Il se combine à l'aniline à 220 degrés ; on a ainsi de la phényl-phénylacétamidine.

Du cyanure de benzyle, rapprochons le bromure de phénylbromacétimide, la cyanbenzine et la benzacine.

BROMURE DE PHÉNYLBROMACÉTIMIDE.

Éq... $C^{16}H^7AzBr^2$.
At... $C^6H^5.CHBr.C(AzH)Br$.

Préparation. — On chauffe molécules égales de cyanure de benzyle et de brome (Reimer, *Ber.*, t. XIV, p. 1797).

On reprend le produit par beaucoup d'éther et on filtre; au bout de quelques jours, le bromure se sépare.

Propriétés. — Cristaux, très solubles dans les dissolvants ordinaires et présentant leur maximum de solubilité dans l'acide acétique chaud ou bouillant.

L'eau légèrement chauffée le décompose; l'alcool chaud agit plus fortement encore.

Il fond à 200 degrés en se décomposant. L'acide acétique concentré et bouillant, ainsi que l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, n'exercent sur lui aucune action; mais ce dernier acide, même étendu, à 150 degrés le décompose en acide bromhydrique, ammoniaque, et en un acide de la formule $C^{16}H^8O^6$, qui est l'acide phénylglycolique.

CYANBENZINE.

Éq... $(C^{16}H^7Az)^3$.
At... $(C^8H^7Az)^3$.

Préparation. — La cyanbenzine s'obtient, mais en petite quantité et mêlée à d'autres produits, en faisant réagir le cyanure de benzyle et le zinc éthyle (Frankland, Tompkins, *Soc.*, t. XXXVII, p. 567). On traite les produits de la réaction par l'alcool bouillant; la cyanbenzine cristallise d'abord, puis la benzacine se sépare (voy. Pinner, *Ber.*, t. XVII, p. 2010).

Propriétés. — Au moyen de l'acide acétique, on fait cristalliser la cyanbenzine, qui est alors en fines aiguilles fusibles à 221 degrés, solubles dans la benzine, le sulfure de carbone et l'acide acétique chaud.

BENZACINE.

Éq... $C^{64}H^{27}Az^3O^2$.
At... $C^{32}H^{27}Az^3O$.

Les conditions de la préparation ont été données à propos de la cyanbenzine.
La benzacine est un corps neutre, qui cristallise en rhomboèdres ou en tables hexagonales, fusibles à 150 degrés.

AMIDES DE L'ACIDE P-CHLOROPHÉNYLACÉTIQUE

AMIDE.

Éq... $C^{16}H^8ClAzO^2$.
At... $C^8H^6ClO.AzH^2$.

Cet amide, après cristallisation dans l'alcool, est en tables fusibles à 175 degrés, facilement solubles dans l'alcool et l'éther, et légèrement solubles dans l'eau bouillante (Neuhof).

NITRILE.

Éq... $C^{14}H^6Cl.C^2Az$.
At... $C^6H^4Cl.CH^2.CAz$.

Formation. — On chauffe, pendant cinq à six heures, à 120-130 degrés, le chlorure p-chlorophénylacétique avec de l'alcool et du cyanure de potassium (Neuhof).

Propriétés. — C'est un corps huileux, mais, au bout d'un temps assez long, il se transforme partiellement en cristaux prismatiques fusibles à 29 degrés (Jakson et Field).
Ces cristaux sont très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils constituent probablement non le nitrile lui-même, mais un polymère de ce nitrile huileux.

AMIDES DES ACIDES α-TOLUYLIQUES BROMÉS

Le *nitrile de l'acide o-bromé*,

Éq... $C^{16}H^6BrAz$,
At... $C^6H^4Br.CH^2.CAz$,

est une huile non solidifiable, même dans un mélange réfrigérant (Jakson, Withe, *Amer.*, t. II, p. 316).

Le *nitrile de l'acide m-bromé* résulte de la réaction du bromure m-bromo-benzylique sur le cyanure de potassium (Jakson, Withe, *Jahres.*, 1880, p. 482). Ce nitrile est huileux comme son isomère.

Le *nitrile de l'acide p-bromé* résulte de la réaction à chaud du bromure p-bromo-benzylique et du cyanure de potassium en présence d'alcool (J. W.).

Ce dernier nitrile est en cristaux fusibles à 47 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans la benzine et dans l'alcool.

Le *phénylbromacétonitrile*, ou nitrile de l'acide phénylbromacétique, est isomère des nitriles précédents. Sa formule est :

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^{6}BrAz.$$
$$\text{At...}\ C^{6}H^{5}.CHBr.CAz.$$

C'est le produit principal de la réaction du brome, 1 molécule, sur le cyanure de benzyle (Reimer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 1798).

Il se décompose, quand on le chauffe à 160-180 degrés, en acide bromhydrique et en dicyanostilbène, $C^{28}H^{10}(C^{2}Az)^{2}$; une addition de cyanure de potassium alcoolique facilite la décomposition. La potasse alcoolique le transforme en acide stilbendicarbonique.

AMIDES DES ACIDES IODO-α-TOLUYLIQUES

On a préparé le *nitrile de l'acide p-iodo-α-toluylique*,

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^{6}IAz,$$
$$\text{At...}\ C^{6}H^{4}I.CH^{2}CAz,$$

au moyen du bromure de p-iodobenzyle et du cyanure de potassium.

Ce nitrile cristallise dans l'alcool en prismes plats, présentant un éclat brillant nacré, fusibles à 50°,5, insolubles dans l'eau, et solubles dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone (Mabery et Jackson, *Ber.*, t. XI, p. 56, *Amer.*, t. II, p. 253).

AMIDES DES ACIDES NITRO-α-TOLUYLIQUES

NITRILE DE L'ACIDE O-NITRO, OU CYANURE NITROBENZYLIQUE.

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^{6}Az^{2}O^{4}.$$
$$\text{At...}\ C^{8}H^{6}Az^{2}O^{2} = C^{6}H^{4}(AzO^{2})CH^{2}.CAz.$$

Préparation. — 1° On l'obtient, en petite quantité, quand on ajoute 1 partie de cyanure de benzyle à 5 parties d'acide azotique de densité de 1,50. On précipite ensuite par l'eau, et on fait cristalliser le précipité dans l'acide acétique (Salkowski, *Ber.*, t. XVII, p. 507). Il cristallise d'abord beaucoup de

cyanure p-nitrobenzylique; puis, de l'eau mère, on retire du cyanure ortho, et, enfin, du méta.

2° Il se forme, mélangé à d'autres corps, quand on chauffe pendant six heures une solution alcoolique de 21 parties de chlorure o-nitrobenzylique et 7 parties de cyanure de potassium, dissous dans un peu d'eau (Bamberger, *Ber.*, t. XIX, p. 2635). On précipite avec 2 à 3 volumes d'eau; après filtration, on fait bouillir le précipité avec 80 ou 100 fois son poids d'eau et on filtre bouillant. Par refroidissement, le composé ortho cristallise; on le fait recristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — Il cristallise en grands prismes dans l'acide acétique; dans l'eau, il se sépare en aiguilles plates, brillantes, fusibles à 82°,5 (Bamberger), ou à 84 degrés.

Sa solution dans l'eau bouillante, qui en dissout une quantité notable, devient bleu violet par addition d'un peu de soude.

Les solutions alcalines à l'ébullition, et les acides, le décomposent, conformément à la règle générale, en donnant les produits générateurs.

NITRILE DE L'ACIDE M-NITRO

Ce nitrile est en grands prismes monocliniques, fusibles à 61 degrés (Salkowski).

AMIDES DE L'ACIDE P-NITRO

AMIDE.

Formation. — On chauffe une dissolution de 1 partie du nitrile dans 10 parties d'acide sulfurique à 100 degrés pendant peu de temps. Après refroidissement, on verse dans l'eau; le précipité qui se forme est repris par l'alcool dans lequel on le fait cristalliser.

Propriétés. — Corps en longs prismes fusibles à 190-192 degrés (Gabriel, *Ber.*, t. XIV, p. 2342).

NITRILE.

Formation. — Il se forme par action de l'acide azotique sur le nitrile α-toluylique (Radziszewski, *Ber.*, t. III, p. 198).

Préparation. — On traite, en refroidissant, 1 partie de cyanure benzylique par 9 parties d'acide azotique fumant. On précipite ensuite par l'eau, et on fait cristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — Ce nitrile est en lamelles plates, tabulaires, fusibles à 140 degrés (R.), ou à 116 degrés (G.).

Ses combinaisons ont été étudiées par W. Perkin (*Ber.*, t. XVI, p. 341).

AMIDES DES ACIDES AMIDO α-TOLUYLIQUES

NITRILE, OU CYANURE D'AMIDOBENZYLE.

Éq... $C^{16}H^{8}Az^{2}$.
At... $AzH^{2}.C^{6}H^{4}.CH^{2}.CAz$.

On traite le cyanure o-nitrobenzylique par l'étain et l'acide chlorhydrique (H. Salkowski, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 508).

C'est un corps très instable. La dissolution dans laquelle il a pris naissance, additionnée d'une molécule de nitrite de soude, donne une combinaison $C^{16}H^{6}Az^{2}O^{2}$, fusible à 139 degrés, qui, chauffée avec l'acide chlorhydrique concentré, donne un *acide bibasique* qui paraît répondre à la formule $C^{28}H^{11}Az^{3}O^{8}$. On doit conserver des doutes sur l'exactitude de cette formule.

OXINDOL.

Éq... $C^{16}H^{7}AzO^{2}$.
At... $C^{8}H^{7}AzO$.

L'oxindol, vu l'un de ses modes synthétiques de formation, peut trouver place ici; ce qui rattacherait le groupe des composés indigotiques à l'acide o-amidophénylacétique et, par conséquent, ferait de l'oxindol un amide de l'acide phénylacétique.

Nous avons préféré le décrire avec les corps de la série indigotique, que nous considérerons comme des amides dérivés de l'acide phénylpropiolique.

NITRILE M-AMIDO-α-TOLUYLIQUE.

Éq... $C^{16}H^{8}Az^{2}$.
At... $C^{8}H^{8}Az^{2} = AzH^{2}.C^{6}H^{4}.CH^{2}.CAz$.

On traite le cyanure m-nitrobenzylique par l'étain et l'acide chlorhydrique (H. Salkowski, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, *loc. cit.*).

Corps restant liquide à 17 degrés.

NITRILE P-AMIDO-α-TOLUYLIQUE.

Formation. — 1° On traite une solution alcoolique du nitrile p-nitro-α-toluylique par le zinc ou l'étain et l'acide chlorhydrique (Czumpelik, *Ber.*,

t. III, p. 474; Friedländer, *Ber.*, t. XVII, p. 237). Pour le séparer, on sature la liqueur avec du carbonate de soude et on agite avec de l'éther.

3° On l'obtient, en petite quantité, quand on traite de l'acide p-nitrophényl-α-nitroacrylique par l'étain et l'acide chlorhydrique (Friedländer, Mähly, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXXIX, p. 229).

Propriétés. — Il cristallise dans l'eau en lamelles blanches, présentant un éclat soyeux, fusibles à 43°,5-44°,5 (C.), à 46 degrés (F. M.). Il bout à 312 degrés (F. M.), mais est facilement entraîné par la vapeur d'eau.

Sa densité de vapeur est 4,78 (4,56).

Il est très soluble dans les dissolvants ordinaires, mais peu soluble dans l'eau bouillante.

Avec le brome, il donne un produit d'addition; avec l'eau bromée, un dérivé bibromé substitué.

Il se combine aux acides et se conduit comme un corps monobasique.

Le *chlorhydrate* cristallise en tables peu solubles dans l'eau froide.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{16}H^8Az^2.HCl)^2PtCl^4,$$

est cristallisable.

Le *sulfate*,

$$(C^{16}H^8Az^2)^2S^2H^2O^8,$$

est en longues aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau, et moins solubles que la base elle-même dans ce dissolvant.

NITRILE P-ACÉTAMIDO-α-TOLUYLIQUE.

Éq... $C^{20}H^{10}Az^2O^2$.
At... $C^{10}H^{10}Az^2O = AzH(C^2H^3O)C^6H^4.CH^2.CAz$.

On l'obtient en chauffant cinq minutes, à 100 degrés, 1 partie de cyanure amidobenzylique et 2 parties d'anhydride acétique (Gabriel, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 836; Friedländer, Mähly, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CCXXIX, p. 231).

Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles, fusibles à 97 degrés, distillables sans décomposition, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, peu solubles dans la benzine et le sulfure de carbone.

L'acide nitreux ne décompose pas ce nitrile.

NITRILE P-DIACÉTAMIDO-α-TOLUYLIQUE.

Éq... $C^{24}H^{12}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{12}H^{12}Az^{2}O^{2} = Az(C^{2}H^{3}O)^{2}C^{6}H^{4}.CH^{2}.CAz$.

On l'obtient en chauffant 1 volume de cyanure amidobenzylique et 5 volumes d'anhydride acétique (Gabriel).

Aiguilles brillantes, plates, à éclat vitreux, fusibles à 152-153 degrés, solubles dans les dissolvants ordinaires.

AMIDES DE L'ACIDE PHÉNYLAMIDOACÉTIQUE, at. $C^{6}H^{5}.CH(AzH^{2}).CO^{2}H$.

AMIDE.

Éq... $C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2}$.
At... $C^{8}H^{10}Az^{2}O = C^{6}H^{5}.CH(AzH^{2}).CO.AzH^{2}$.

Formation. — On l'obtient en traitant à froid le nitrile par l'acide chlorhydrique fumant (Tiemann, Friedländer, *Ber.*, t. XIV, p. 1968).

Propriétés. — Corps peu stable, facilement décomposé par les alcalis et les acides en ammoniaque et acide phénylamidoacétique.

Le chlorhydrate cristallise dans l'eau, en prismes assez épais, difficilement solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

NITRILE.

Éq... $C^{14}H^{6}(AzH^{2})C^{2}Az$.
At... $C^{6}H^{5}.CH(AzH^{2}).CAz$.

L'éther éthylique de l'acide est maintenu pendant plusieurs heures avec 1 molécule d'ammoniaque alcoolique (Tiemann, Friedländer, *loc. cit.*).

C'est un corps très instable, ayant l'aspect d'une huile jaune, qui finit par cristalliser.

AMIDE DE L'ACIDE PHÉNYLMÉTHYLAMIDOACÉTIQUE OU PHÉNYLSARCOSINE.

Éq... $C^{18}H^{12}Az^{2}O^{2}$.
At... $C^{9}H^{12}Az^{2}O = C^{6}H^{5}.CH(AzH.CH^{3})CO.AzH^{2}$.

On traite le nitrile par l'acide HCl fumant froid (Tiemann, Piesh).

Fines aiguilles fusibles à 155 degrés.

Corps monobasique. Le *chlorhydrate* est en aiguilles solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

II

Amides de l'acide o-toluylique.

Éq... $C^{16}H^{8}O^{4}$.

At... $C^{6}H^{4}\langle{}^{CH^{3}}_{COOH}$.

Les amides de l'acide ortho sont les amides de l'acide obtenu avec l'orthocyanotoluol et la potasse alcoolique, ou mieux avec l'acide chlorhydrique concentré, qu'on fait agir à 200 degrés, ou encore en oxydant l'orthoxylol.

AMIDE.

Éq... $C^{16}H^{9}AzO^{2}$.

At... $C^{8}H^{9}AzO = C^{8}H^{7}O.AzH^{2} = C^{6}H^{4}\langle{}^{CH^{3}}_{CO.AzH^{2}}$.

Préparation. — Cet amide se forme par action de la potasse alcoolique sur le nitrile orthotoluique :

$$C^{16}H^{7}Az + H^{2}O^{2} = C^{16}H^{9}AzO^{2}.$$

Il importe, dans cette réaction, d'agir avec précaution et de ne pas trop maintenir l'action de la potasse alcoolique, car il se formerait de l'acide orthotoluique.

Propriétés. — Amide en longues aiguilles soyeuses quand elles cristallisent dans l'eau. Elles fondent à 138 degrés. Soluble dans l'eau bouillante, ce corps est insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther chaud et l'acide chlorhydrique concentré.

Il cristallise dans l'alcool et dans l'éther en faisceaux radiés (Weith., *Ber.*, t. VI, p. 420).

NITRILE ORTHOTOLUIQUE.

Éq... $C^{16}H^{7}Az$.

At... $C^{8}H^{7}Az = C^{6}H^{4}\langle{}^{CH^{3}}_{CAz}$.

Formation. — 1° On chauffe le phénylsulfocarbimide bouillant à 227 degrés avec du cuivre divisé. On distille ensuite.

2° On fait réagir le chlorhydrate d'o-diazotoluol et le cuprocyanure de potassium (Cahn, *Ber.*, t. XIX, p. 756).

Propriétés. — C'est un corps liquide, bouillant à 203-204 degrés (Weith). Chauffé avec la potasse alcoolique, il donne de l'amide toluylique, et, chauffé à 200 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, il donne de l'acide toluylique. En tant que composé incomplet, ce nitrile doit pouvoir donner des produits d'addition directe, tels que chlorhydrate, bichlorure, etc.; en fait, on connaît un composé de la formule $C^{16}H^7AzCl^2$. Ce chlorure serait non un chlorure de nitrile, mais le chlorure d'un isonitrile (voy. Lachmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 1349).

AMIDES DE L'ACIDE CHLORO-O-TOLUYLIQUE

At... $C^6H^4 \begin{cases} CH^2Cl \\ CO.OH. \end{cases}$

AMIDE CHLORO-O-TOLUYLIQUE.

Éq... $C^{16}H^8ClAzO^2$.

At... $C^6H^4 \begin{cases} CH^2Cl \\ CO.AzH^2. \end{cases}$

Formation. — On chauffe à 80-90 degrés 1 gramme de chlorure orthocyanobenzylique et 4 centimètres cubes d'acide sulfurique pendant une demi-heure, puis, en refroidissant, on verse dans de l'eau (Gabriel, *Ber.*, t. XX, p. 2234).

Propriétés. — Au moyen de l'alcool, on l'obtient en fines aiguilles, fusibles à 190 degrés. Chauffé longtemps à 150-160 degrés, il donne du chlorhydrate de pseudophtalimidine; chauffé avec de l'alcool, il se décompose en grande partie en phtalide et chlorure d'ammonium.

NITRILE.

Éq... $C^{16}H^6ClAz$.

At... $C^6H^4 \begin{cases} CH^2Cl \\ CAz. \end{cases}$

Formation. — On dirige du chlore dans du nitrile o-toluylique bouillant (Gabriel, Otto, *Ber.*, t. XX, p. 2222).

Propriétés. — Prismes monocliniques, possédant un éclat vitreux, fusibles à 60-61°,5, bouillant à 252 degrés sous la pression de 751mm,5.

Il est soluble dans l'eau bouillante, et est transformé en amide par l'acide sulfurique dans les conditions indiquées ci-dessus à l'amide chloro-o-toluylique.

AMIDES DE L'ACIDE P-BROMOTOLUYLIQUE

$CO^2H : CH^3 : Br = 1 : 2 : 4.$

AMIDE.

Éq... $C^{16}H^8BrAzO^2$.
At... $C^6H^3Br\langle{}^{CH^3}_{CO.AzH^2}$.

Pour l'obtenir, chauffez à l'ébullition, pendant une demi-heure, 10 grammes du nitrile, 100 centimètres cubes d'alcool et 10 grammes de soude (Nourrisson, *Ber.*, t. XX, p. 1016).

Il cristallise dans l'alcool en lamelles blanc perlé, brillantes, fusibles à 180 degrés, sublimables sans fondre à 181-182 degrés. Le sublimé est en aiguilles solubles dans 10 parties d'alcool bouillant.

NITRILE.

Éq... $C^{16}H^6BrAz$.
At... $C^6H^3Br\langle{}^{CH^3}_{CAz}$.

Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 70 degrés, facilement volatiles dans un courant de vapeur d'eau (Nourrisson).

NITRILE DE L'ACIDE O-AMIDO-O-TOLUYLIQUE.

Éq... $C^{16}H^8Az^2$.
At... $C^8H^8Az^2 = AzH^2.CH^2.C^6H^4.CAz$.

Ce nitrile est isomère avec le composé nommé cyanobenzylamide :

Éq... $C^{16}H^8Az^2 = C^{14}H^8(C^2Az)Az$.
At... $C^8H^8Az^2 = C^7H^2.AzH.CAz$.

(Voy. Alcalis artificiels, p. 647.)

Formation. — Il est obtenu en faisant digérer, pendant deux heures, 1 partie d'o-cyanobenzylphtalimide et 4 parties d'acide chlorhydrique fumant (Gabriel, *Ber.*, t. XX, p. 2231).

Propriétés. — Corps cristallisable, non volatil, facilement soluble dans l'eau froide. Il se combine à l'acide carbonique de l'air, si l'on ne prend soin de l'en préserver.

L'acide azoteux le transforme en phtalimidine.

Combiné aux acides, il donne des sels; les principaux sont les deux suivants :

Chlorhydrate, $C^{16}H^{8}Az^{2}.HCl + H^{2}O^{2}$. — Sel cristallisé en aiguilles brillantes.

Picrate, $C^{16}H^{8}Az^{2}.C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$. — C'est un précipité cristallin, jaune.

III

Amides de l'acide métatoluylique, ou acide isotoluylique.

L'*amide* de cet acide, dans lequel on a supposé que les groupements atomiques CH^{3} et COOH soient en 1 et 3, n'a pas été obtenu.

L'*amide de l'acide nitré* ($COOH : CH^{3} : AzO^{2} = 1 : 3 : 2$) est en cristaux lamellaires, fusibles à 55 degrés (Beilstein, Kreusler, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIV, p. 168).

Le *nitrile* du même acide nitré est en petites aiguilles, fusibles à 80 degrés, presque insolubles dans l'eau. Avec le sulfure d'ammonium alcoolique, il donne un composé $C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2}$, fusible à 90 degrés, et isomère avec l'acide amidotoluylique.

Amides de l'acide amidotoluylique.

$$CO^{2}H : AzH^{2} : CH^{3} = 1 : 2 : 5.$$

L'*amide*,

$$At\ldots\ C^{8}H^{10}Az^{2}O = CH^{3}.C^{6}H^{3}(AzH^{2})COAzH^{2},$$

se forme en chauffant avec de l'ammoniaque alcoolique à 0,895 de densité, et l'acide p-méthylanthranilcarbonique (Panaotovic, *Jour. für prak. Chem.* [2], t. XXXIII, p. 66).

Il cristallise dans le chlorforme en prismes monocliniques, fusibles à 178 degrés, facilement solubles dans l'alcool, $C^{2}HCl^{3}$,$C^{12}H^{6}$, et la ligroïne. Il y a un anilide.

IV

Amides de l'acide p-toluylique.

$$Éq\ldots\ C^{16}H^{8}O^{4}.$$

$$At\ldots\ C^{8}H^{8}O^{2} = C^{6}H^{4}\begin{cases}CH^{3}\\COOH.\end{cases}$$

$CH^{3} : COOH = 1 : 4$. Cet acide a été étudié par Beilstein, Yssel, Hirzel, Kekulé, Weitz et Heim, etc.

AMIDE.

Éq... $C^{16}H^{9}AzO^{2}$.
At... $C^{8}H^{9}AzO = C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CH^{3}\\CO.AzH^{2}.\end{matrix}\right.$

Il cristallise dans l'eau en aiguilles fines ou en grosses tables, fusibles à 151 degrés (Fischli, *Ber.*, t. XII, p. 615); 156 degrés (Gattermann, Schmidt); 158-159 degrés (Holleman, *Rec. des trav. des Pays-Bas*, t. VI, p. 78).

Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, l'éther et la benzine, très soluble dans l'eau bouillante et l'alcool (Spica, *Ber.*, t. IX, p. 82; Vollrath, *Zeitsch.*, 1866, p. 489).

Méthylamide,

Éq... $C^{18}H^{11}AzO$.
At... $C^{8}H^{7}O.AzH.CH^{3}$.

Il se forme en faisant réagir le chlorure méthylcarbaminique et le toluol en présence du chlorure d'aluminium (Gattermann, Schmidt, *Ber.*, t. XX, p. 121).

Il cristallise dans l'eau en tables fusibles à 143 degrés.

Éthylamide,

Éq... $C^{20}H^{13}AzO^{2}$.
At... $C^{8}H^{7}O.AzH.C^{2}H^{5}$.

Même préparation que le composé méthylé.

Dans l'eau, il cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 96 degrés, se décomposant à l'ébullition avec la potasse concentrée en éthylamine et en acide p-toluylique.

NITRILE.

Éq... $C^{16}H^{7}Az$.
At... $C^{8}H^{7}Az = C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CH^{3}\\CAz.\end{matrix}\right.$

C'est un liquide solidifiable dans un mélange réfrigérant, et fondant à 28°,5. Il bout à 217°,8.

Par addition de sodium dans sa solution alcoolique chaude, on a du toluol, de l'acide cyanhydrique, de la tolubenzylamine, et beaucoup d'acide p-toluylique (Bamberger, Lodter, *Ber.*, t. XX, p. 1710).

III

AMIDES DES ACIDES MÉSYTILÉNIQUE ET ISOMÈRES $C^{18}H^{10}O^4$.

I

L'*amide de l'acide diméthylbenzoïque* ($CO^2H:CH^3:CH^3 = 1:2:5$) a pour formule $C^{18}H^{11}AzO^2$.

Il est en longues aiguilles, fusibles à 186 degrés, solubles dans l'alcool et légèrement solubles dans l'eau bouillante (Jacobsen, *Ber.*, t. XIV, p. 2111).

II

L'*amide de l'acide xylilique* ($CO^2H:CH^3:CH^3 = 1:2:4$) est en longues aiguilles, fusibles à 179-181 degrés (Ador, Meier, *Ber.*, t. XII, p. 1968). Il est presque insoluble dans l'eau froide, et très soluble dans l'alcool.

C'est un corps stable, puisqu'une lessive de soude, même chaude, ne le décompose pas; il se combine à l'acide chlorhydrique et à d'autres acides, pour donner des sels peu stables que l'eau décompose.

L'*anilide* et le *dianilide* ont été préparés et étudiés.

Le *nitrile* $(C^2H^3)^2C^{12}H^3.C^2Az$ est un liquide bouillant à 230-232 degrés, miscible à l'alcool et à l'éther (Kreysler, *Ber.*, t. XVIII, p. 1712).

III

L'*amide de l'acide mésitylénique* ($CO^2H:CH^3:CH^3 = 1:3:5$) est en aiguilles fusibles à 132 degrés, très peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther (Fittig, Brückner, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CXLVII).

IV

Amides de l'acide hydrocinnamique, ou acide homotoluique, acide benzylacétique, acide β-phénylpropionique.

AMIDE.

Éq... $C^{18}H^{11}AzO^2$.
At... $C^9H^{11}AzO = C^9H^9O.AzH^2$.

Il se forme, quand on chauffe, pendant cinq heures, à 230 degrés, le sel ammoniacal de l'acide (Hofmann, *Ber.*, t. XVIII, p. 2740).

Il cristallise en petites aiguilles, fusibles à 105 degrés.

NITRILE.

Éq... $C^{16}H^9.C^2Az$.
At... $C^6H^5.CH^2.CH^2.CAz$.

Ce nitrile existe dans l'essence de cresson officinal (*Nasturtium officinalis*) (Hofmann, *Ber.*, t. VII, p. 520).

C'est un liquide, bouillant à 253°,5 (corr. à 261 degrés), et dont le poids spécifique est 1,0014 à 18 degrés.

AMIDES DE L'ACIDE P-AMIDOHYDROCINNAMIQUE.

L'*acide acétamidohydrocinnamique* pourrait être considéré comme un amide complexe. Son mode de formation peut, en effet, être ainsi représenté : $C^4H^4O^4$ + *acide p-amidohydrocinnamique* — H^2O^2.

Il se forme quand on fait bouillir pendant cinq minutes 1 partie de l'acide para-amido et 5 parties d'anhydride acétique (Gabriel, Steudemann, *Ber.*, t. XV, p. 844).

C'est un corps en longues aiguilles, ou en prismes courts, fusibles à 143 degrés; il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, peu soluble dans la benzine, et insoluble dans le sulfure de carbone.

V

Amides de l'acide α-phénylamidopropionique ou phénilalanine.

La formule de l'acide est :

Éq... $C^{18}H^{11}AzO^4$.
At... $C^6H^5.CH^2.CH(AzA^2)CO^2H$.

Le *nitrile* de cet acide se forme quand on fait réagir l'ammoniaque sur le nitrile de l'acide α-phényllactique (voyez, pour l'acide, Erlenmeyer, Lipp, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXIX, p. 194).

NITRILE.

Éq... $C^{18}H^{10}Az^2$.
At... $C^9H^{10}Az^2 = C^6H^5.CH^2CH(AzH^2)CAz$.

On chauffe d'une demi-heure à une heure, au bain-marie, 20 grammes de nitrile α-phényllactique avec 28 grammes d'ammoniaque alcoolique à 10 pour

100; on évapore ensuite l'alcool à l'air libre et on traite le résidu par de l'acide chlorhydrique à 10 pour 100. Une partie reste insoluble, c'est de l'α-phénylimidopropionitrile; la solution par évaporation à l'exsiccateur en présence de potasse et d'acide sulfurique abandonne des cristaux de chlorhydrate du nitrile α-phénylamido-propionique (Erlenmeyer, Lipp, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXIX, p. 188).

Le *chlorhydrate*, $C^{18}H^{10}Az^2.HCl$, cristallise en prismes très brillants, solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool absolu, et insolubles dans l'éther.

Ce corps est facilement décomposable.

α-PHÉNYLIMIDOPROPIONITRILE.

Éq... $C^{36}H^{17}Az^3$.
At... $C^{18}H^{12}Az^3 = [C^6H^5.CH^2.CH(CAz)]^2AzH$.

On vient de voir comment il se produit, en même temps que le nitrile, et comment on l'en sépare.

On le reprend par l'alcool faible, dans lequel il cristallise.

Cristaux très petits, ou poudre cristalline, fusible à 86-87 degrés, difficilement soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool et l'éther, facilement soluble dans la benzine, et insoluble dans l'éther de pétrole.

Le *chlorhydrate*, $C^{36}H^{17}Az^3.HCl$, se prépare en dirigeant du gaz chlorhydrique dans la solution éthérée du phénylimidopropionitrile.

Un précipité cristallin de chlorhydrate se sépare alors.

Ce sel est insoluble dans l'éther, assez difficilement soluble dans l'alcool absolu, décomposable immédiatement par l'eau en ses éléments, c'est-à-dire en acide et en imidonitrile.

Quand on fait cristalliser l'imidonitrile dans l'éther, on a des prismes monocliniques plats, plus gros que les précédents et à six pans, fusibles à 105-106 degrés, et des tables cristallines monocliniques plus petites de forme rhombique, fusibles à 108-109 degrés (Haushofer, *Jahres.*, 1883, p. 482).

Par recristallisation et nouvelle action de la chaleur, le point de fusion n'est pas changé. Il y a donc deux modifications de cet imidonitrile; mais, fait singulier, elles présentent la même solubilité dans les différents dissolvants.

IV

AMIDES DES ACIDES CUMINIQUE ET ISOMÈRES $C^{20}H^{12}O^{4}$.

I

Amides de l'acide cuminique.

Ces amides sont ceux de l'acide fusible à 114-115 degrés.

Par action de la chaleur sur le cuminate d'ammoniaque, $C^{20}H^{12}O^{4}.AzH^{3}$, on obtient du cuminamide et du cumonitrile.

CUMINAMIDE.

$$\text{Éq...}\quad C^{20}H^{13}AzO^{2} = C^{20}H^{11}O^{2}.AzH^{2}.$$

$$\text{At...}\quad C^{10}H^{13}AzO = C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}C^{3}H^{7}\\ CO.AzH^{2}.\end{matrix}\right.$$

Formation. — Par action de la chaleur sur le sel ammoniacal :

$$C^{20}H^{11}.AzH^{4}.O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{20}H^{13}AzO^{2}.$$

On chauffe de l'acide cuminique anhydre avec de l'ammoniaque liquide (Gerhardt).

On chauffe le cumonitrile et de la potasse alcoolique (Field).

On fait réagir l'ammoniaque sur le chlorure de cumyle.

Il suffit, pour cela, de chauffer légèrement un mélange de ce chlorure et de carbonate d'ammoniaque. Puis, par l'eau froide, on enlève l'excès de carbonate et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Préparation. — Le cuminate d'ammoniaque, enfermé en tube scellé, est chauffé à une température élevée au bain d'huile. La masse fondue, insoluble dans l'eau froide et dans l'ammoniaque, est reprise par l'eau bouillante additionnée d'un peu d'ammoniaque pour dissoudre l'acide cuminique que renferme le mélange. Les cristaux obtenus par refroidissement sont purifiés par redissolution dans l'ammoniaque étendue et bouillante (Field).

On maintient le cuminate d'ammoniaque pendant longtemps à l'état semi-fluide dans une cornue.

Propriétés. — Le cuminamide cristallise sous deux formes. Par cristallisation brusque en solution concentrée, cette substance se sépare sous la forme de tables très brillantes ; en solution diluée, elle donne de longues aiguilles opaques.

Plus soluble dans l'eau froide, aisément soluble dans l'alcool et l'éther, cet amide est d'une stabilité remarquable. C'est à peine s'il est attaqué par une ébullition prolongée avec un acide ou un alcali.

CUMONITRILE.

Éq... $C^{20}H^{11}Az$.
At... $C^{10}H^{11}Az = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C^3H^7\\ CAz.\end{matrix}\right.$

Formation. — 1° Par action de la chaleur sur le cuminate d'ammoniaque. Il se forme en même temps du cuminamide;

2° Par action de la chaleur sur le cuminamide (Field);

3° Par le cuminate de potasse et le bromure de cyanogène (Cahours);

4° Par action de la chaleur sur un mélange de sulfocyanate de potasse, 1 molécule, et d'acide cuminique, 2 molécules (Letts., *Ber.*, t. V, p. 674).

Propriétés. — Corps liquide, bouillant à 239 degrés. Le poids spécifique est égal à 0,765 à 14 degrés (Field).

Il est peu soluble dans l'eau et miscible en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. A froid, la potasse alcoolique par contact prolongé le transforme, par hydratation ménagée, en cuminamide.

AMIDES DES ACIDES NITROCUMINIQUES

AMIDES DE L'ACIDE NITROCUMINIQUE.

Le *nitrile* de cet acide résulte de l'action à froid d'un mélange d'acides sulfurique et azotique sur le cumonitrile.

Il cristallise dans l'alcool. Les cristaux sont fusibles à 71 degrés; il sont très solubles dans l'alcool et dans l'éther (Czumpelik, *Ber.*, t. II, p. 183).

AMIDES DE L'ACIDE DINITROCUMINIQUE.

L'*amide* cristallise dans l'alcool en prismes jaunes, assez épais (Kraut, *Jahres.*, 1858, p. 270).

AMIDES DE L'ACIDE AMIDOCUMINIQUE.

Le *nitrile*,

Éq... $C^{20}H^{12}Az^2$,
At... $C^{10}H^{12}Az^2 = C^3H^7.C^6H^3(AzH^2)CAz$,

résulte de l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur le nitrile nitrocuminique, en solution alcoolique (Czumpelik, *Ber.*, t. II, p. 183).

Il est en grandes aiguilles, quand il cristallise dans l'eau; ces cristaux fondent à 45 degrés; le point d'ébullition est à 305 degrés.

Ce corps est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se combine aux acides pour donner des sels très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chlorydrate* cristallise en tables à six pans.

II

THIOCUMINAMIDE.

Éq... $C^{20}H^{13}AzS^2$.

At... $C^{10}H^{13}AzS = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C^3H^7 \\ CS.AzH^2. \end{array} \right.$

On dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans du cumonitrile (Czumpelik, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. II, p. 185).

Aiguilles insolubles dans l'alcool, et solubles dans ce même liquide bouillant.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, produit par HCl et Zn, en solution alcoolique, cet amide donne une base non sulfurée et exempte d'oxygène, $C^{20}H^{15}Az$.

Une solution alcoolique d'iode versée dans une solution alcoolique de thiocuminamide donne un composé de la formule $C^{40}H^{22}Az^2S^2$. On lui suppose la formule atomique de constitution suivante :

$$\text{At...}\ C^{20}H^{22}Az^2S = \begin{array}{l} C^3H^7.C^6H^4.C = Az \\ \qquad\qquad\qquad \rangle S \ | \\ C^3H^7.C^6H^4.C = Az. \end{array}$$

Ce composé est en prismes, fusibles à 45 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Les acides étendus ou les alcalis sont sur lui sans action; mais, à l'ébullition, une dissolution de potasse un peu concentrée le décompose, conformément aux réactions générales. On a d'abord du soufre et du cumonitrile, puis de l'acide cuminique et de l'ammoniaque (Wanstrat, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VI, p. 332).

V

AMIDES DES ACIDES HOMOCUMINIQUE ET ISOMÈRE $C^{22}H^{14}O^4$.

I

A l'*acide homocuminique*,

Éq... $C^{22}H^{14}O^4$,

At... $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C^3H^7 \\ CH^2.COOH, \end{array} \right.$

se rattache un dérivé amidé, l'*acide cuminamidoacétique*,

At... $C^3H^7.C^6H^4.CH(AzH^2)CO^2H$,

qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange de cuminhydramine et d'acide cyanhydrique (Plōschl, *Ber.*, t. XIV, p. 1316).

Il fond en se décomposant à 197 degrés. Par combinaison avec 1 molécule de HCl, il donne un chlorhydrate.

Son sel de cuivre est cristallisé.

Le *nitrile* de l'acide homocuminique se forme quand on chauffe, à 100 degrés, du chlorure de cumyle, de l'alcool et du cyanure de potassium (Rossi, *Ann. der Chem. und Pharm.*, Supp., t. I, p. 139).

II

Amides de l'acide carbocuminique.

L'acide carbocuminique ou carbocymolique, at. $CH^3.C^6H^3(C^3H^7)COOH$, donne un *amide :*

Éq... $C^{22}H^{13}O^2.AzH^2$.
At... $C^{11}H^{13}O.AzH^2$.

Cet amide s'obtient quand on chauffe le nitrile de cet acide avec la potasse alcoolique.

Propriétés de l'amide. — Aiguilles fusibles à 138-139 degrés, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'éther, l'alcool et le chloroforme.

Le *nitrile* résulte de la distillation d'un mélange de cyanure de potassium et de cymosulfonate de potasse (Paterno, Fileti, *Ber.*, t. VIII, p. 442; Paterno, Spica, *Jahres.*, 1879. p. 725).

Propriétés du nitrile. — Fines aiguilles, fusibles à 63 degrés.

CHAPITRE II

I

AMIDES DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^4$.

AMIDES DE L'ACIDE CINNAMIQUE ET DES ISOMÈRES $C^{18}H^8O^4$.

On a étudié les amides de l'acide cinnamique.

Amides de l'acide cinnamique.

CINNAMIDE.

Éq... $C^{18}H^9AzO^2 = C^{18}H^7O^2.H^2Az$.
At... $C^9H^9AzO = \left.\begin{matrix} C^9H^7O \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az = C^6H^5.CH : CH.CO.AzH^2$.

SYN. — *Azoture de cinnamyle et d'hydrogène.*

Quand on traite le chlorure de cinnamyle par le gaz ammoniac sec, on obtient du sel ammoniac et une matière blanche soluble dans l'eau bouillante qui, par refroidissement, l'abandonne en aiguilles déliées (Cahours).

Dans cet amide on peut supposer l'équivalent d'hydrogène remplacé par l'équivalent de vapeurs nitreuses et l'on aura le nitrocinnamide.

Propriétés. — Corps soluble dans l'alcool bouillant, inodore, à saveur un peu amère, fusible à 141°,5.

A l'ébullition avec l'oxyde de mercure, il donne une combinaison blanche pulvérulente, $C^{36}H^{16}Hg^2Az^2O^4$, en atomes $(C^9H^8AzO)^2Hg$.

On a préparé et étudié le cinnanilide.

NITRILE CINNAMIQUE.

Éq.. $C^{18}H^7Az$.
At... $C^9H^7Az = C^6H^5.C^2H^2.CAz$.

Formation. — On fait agir le perchlorure de phosphore sur le cinnamide.

Propriétés.—Corps solide, fusible à 11 degrés, bouillant à 254-255 degrés. Il est ordinairement liquide, se solidifie par refroidissement et fond alors à 11 de-

grés. Il est soluble dans l'alcool. Par action de l'hydrogène sulfuré en solution alcoolique, il donne du *thiocinnamide*, cristallisant en lamelles jaunes :

$$C^{18}H^7Az + H^2S^2 + H^2O^2 = \underbrace{C^{18}H^9AzS^2}_{\text{Thiocinnamide.}} + H^2O^2.$$

P-NITRO-CINNAMIDE.

Éq... $C^{18}H^8Az^2O^6 = C^{18}H^8(AzO^4)AzO^2$.
At... $C^9H^8Az^2O^3 = \left.\begin{matrix} C^9H^6(AzO^2)O \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az$.

SYN. — *Azoture de nitrocinnamyle et d'hydrogène.*

Le nitrocinnamide se forme par action prolongée d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur l'éther éthylnitrocinnamique.

Ce procédé de formation aurait comme procédé de préparation deux défauts: il exige beaucoup de temps et beaucoup d'alcool.

Il est préférable de traiter le produit de l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le nitrocinnamate de potasse par une solution aqueuse d'ammoniaque. Quand on a maintenu le mélange une heure à une douce chaleur, la réaction est complète, et le nitrocinnamide d'ammoniaque reste en dissolution. On sépare le nitrocinnamide par le filtre et l'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Le nitrocinnamide se sépare de sa solution dans l'eau bouillante en aiguilles courtes et brillantes, en cristaux granuleux ou en lamelles irisées.

Des traces de substances étrangères suffisent pour modifier l'aspect des cristaux.

Corps fusible à 155-160 degrés, complètement décomposable à 260 degrés.

Il est assez soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant qui en refroidissant l'abandonne cristallisé.

AMIDE DE L'ACIDE THIOCINNAMIQUE.

Cet acide,

Éq... $C^{18}H^8O^2S^2$,
At... $C^6H^5.C^2H^2.CO.SH$,

a été étudié par Engelhardt et Latschinow (*Zeit. für Chem.*, 1868, p. 359), et son amide a été préparé par Rossum (*Zeit. für Chem.*, 1866, p. 362).

AMIDE THIOCINNAMIQUE.

Éq... $C^{18}H^9AzS^2$.
At... $C^9H^7S.AzH^2$.

Il se forme par action prolongée de l'hydrogène sulfuré sur une solution alcoolique du nitrile cinnamique, la solution étant additionnée d'ammoniaque. Cristaux lamellaires, jaune d'or.

II

AMIDES DES ACIDES $C^{22}H^{12}O^{4}$.

AMIDE DE L'ACIDE PHÉNYLANGÉLIQUE

Cet acide est :

At... $C^{6}H^{5}.CH : C(C^{2}H^{5}).COOH$.

L'*amide* est $C^{11}H^{11}O.AzH^{2}$.

On l'obtient au moyen de l'alcool en prismes fusibles à 128 degrés, légèrement solubles dans l'eau bouillante, facilement solubles dans l'alcool.

III

AMIDE DE L'ACIDE CUMÉNYLACRYLIQUE

Cet acide est :

At... $C^{12}H^{14}O^{2} = C^{3}H^{7}.C^{6}H^{4}.CH : CH.CO^{2}H$.

(Perkin, *Jahr.*, 1877, p. 790.)

L'*amide* cristallise dans l'alcool en tables fusibles à 185-186 degrés.

CHAPITRE III

AMIDES DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^4$.

Parmi les acides de cette famille un seul donne des amides qu'il y a lieu de décrire : c'est l'acide phénylpropiolique.

AMIDES DE L'ACIDE PHÉNYLPROPIOLIQUE $C^{18}H^6O^4$.

L'*acide phénylpropiolique*,

Éq... $C^{18}H^6O^4$,
At... $C^9H^6O^2 = C^6H^5.C\ C.COOH$,

donne un composé qui est un amide complexe, et dont l'étude présente une grande importance; ce composé est l'*indigo*, $C^{32}H^{10}Az^2O^4$. L'indigo fut rangé d'abord simplement parmi les amides complexes; mais les résultats synthétiques permirent depuis de lui assigner une place nettement déterminée.

On pourrait le rattacher à l'aldéhyde benzoïque, puisque un alcali, en solution étendue, agissant sur un mélange d'aldéhyde benzoïque orthonitré et d'acétone, les deux corps se combinent avec perte de 1 molécule d'eau, en donnant de l'ortho-nitro-cinnamyl-méthylacétone, lequel, se dédoublant en présence d'un excès de soude, donne de l'acide acétique et de l'indigo :

$$2\,C^{20}H^9AzO^6 = C^{32}H^{10}Az^2O^4 + 2\,C^4H^4O^4.$$

Mais aussi l'acide cinnamique ou *acide phénylacrylique*, $C^{12}H^4(C^6H^2O^4)$, peut être changé par perte d'hydrogène en *acide phénylpropiolique*, $C^{12}H^4(C^6H^2O^4)$ ou $C^{18}H^6O^4$, dont le dérivé nitré $C^{18}H^5(AzO^4)O^4$, chauffé avec un alcali ou un corps désoxydant, se change en indigo :

$$C^{18}H^5(AzO^4)O^4 + H^2 = C^{16}H^5AzO^2 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

En réalité l'indigo répond à une formule double. Cette réaction permet de considérer l'indigo et les corps qui s'y rattachent, c'est-à-dire l'ensemble des corps qualifiés *série de l'indol* ou *série indigotique*, comme des composés amidés de l'acide phénylpropiolique.

On pourra étudier ces différents corps en partant de l'indol, et la série de l'indol sera

Indol	$C^{16}H^7Az$.
Oxindol	$C^{16}H^7AzO^2$.
Dioxindol	$C^{16}H^7AzO^4$.
Trioxindol (acide isatique)	$C^{16}H^7AzO^6$.
Trioxindol déshydraté (isatine)	$C^{16}H^5AzO^4$.
Indigo	$(C^{16}H^5AzO^2)^2$.

Ainsi considérés, les composés indigotiques se rapprocheraient des matières albuminoïdes, et entre ces corps existe un lien, c'est l'indol. L'indol se forme en effet pendant la putréfaction des matières organiques et surtout pendant leur dédoublement, sous l'influence du suc pancréatique.

Traité par l'ozone, l'indol fournit des traces d'indigo. D'un autre côté, l'indol est le terme ultime de la réduction de tous les corps de cette série, soit que l'on parte de l'indigo, soit que l'on parte de l'oxindol, dérivé immédiat de l'acide phénylacétique.

Il y a donc, d'un côté, un certain lien entre les matières albuminoïdes et l'indol, de l'autre, entre l'indol et l'indigo.

Mais Gerhardt considérait l'indigo comme le corps d'où dérivaient toutes les autres substances du *groupe indigotique*.

Cet indigo bleu ou *indyle* (In^2), était comparable, pour Gerhardt, au type métal, l'indigo blanc devenait l'hydrure d'indyle, l'isatine était l'oxyde, l'acide isatique un oxyde d'indyle et d'hydrogène, etc...

Gerhardt ajoutait : « Les composés indigotiques se rattachent par leurs métamorphoses aux composés salicyliques, quinoniques et phéniques. En effet, l'acide salicylique, l'acide nitrosalicylique, la perchloroquinone, l'acide picrique et l'aniline s'obtiennent fréquemment dans les réactions énergiques, lorsqu'on traite les composés indigotiques par l'hydrate de potasse, l'acide nitrique ou un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse. Mais, le groupement indyle étant une fois détruit, on ne peut régénérer aucun composé indigotique au moyen de ces produits de décomposition. »

Il n'en est plus de même aujourd'hui, et, grâce surtout aux beaux travaux de M. Bayer, les relations d'analyse et de synthèse entre l'indigo, l'indol et les dérivés des séries toluique et cinnamique sont établies. N'oublions cependant pas que ces recherches avaient été précédées de celles de M. Dumas et de celles de Laurent qui a découvert et étudié l'isatine et ses dérivés.

Les résultats synthétiques obtenus permettent maintenant d'étudier le *groupe indigotique* en partant d'abord de l'indigo lui-même. C'est donc cette marche descriptive que nous suivrons.

L'étude du groupe indigotique sera donc commencée par l'étude de l'indigo commercial, continuée par celle de l'indigotine et terminée par celle de ses dérivés. Mais on ne peut se rendre compte des procédés suivis pour retirer l'indigo des plantes qui le contiennent, en apprécier la valeur commerciale, en faire l'essai analytique, que si l'on connaît par avance une propriété capitale de l'indigotine.

L'indigotine, c'est-à-dire la partie colorante bleue et pure des indigos du commerce, se transforme sous l'influence des réducteurs en un corps blanc, qui est l'*indigo blanc*.

Il est utile d'étudier d'abord brièvement l'indigo blanc :

$$\underbrace{C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4}}_{\text{Indigotine.}} + H^{2} = \underbrace{C^{32}H^{12}Az^{2}O^{4}}_{\text{Indigo blanc.}}.$$

INDIGO BLANC.

Éq... $C^{32}H^{12}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{16}H^{12}Az^{2}O^{2}$.

Origine. — L'indigo blanc existe dans les feuilles de différentes espèces du genre *Indigofera*, à l'état de dissolution. Au contact de l'air il s'oxyde et devient bleu :

$$\underbrace{C^{32}H^{12}Az^{2}O^{4}}_{\text{Indigo blanc.}} + O^{2} = H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4}}_{\text{Indigotine.}}.$$

Inversement, de l'indigotine donnera de l'indigo blanc :

$$C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4} + H^{2} = C^{32}H^{12}Az^{2}O^{4}.$$

Quand les feuilles des indigotiers sont abandonnées dans l'eau à la fermentation, la substance incolore et soluble devient bleue et insoluble. Elle se dépose alors avec d'autres substances en formant un mélange bleu qui constitue l'indigo du commerce.

D'autres plantes donnent le même produit; citons-en quelques-unes : le laurier rose du teinturier (*Nerium tinctorium*), la renouée des teinturiers (*Polygonum tinctorium*), le pastel (*Isatis tinctoria*). L'indigo blanc semble exister dans le *Tankervillia cantonensis*, dans différents *Limodorum*, dans l'*Asclepias tingens*, dans le *Marsdenia tinctoria*, dans le *Spilanthus tinctorius*, etc.

Préparation. — Pour isoler l'indigo blanc, il faut observer de nombreuses précautions afin d'éviter toute oxydation.

M. Dumas a donné le procédé suivant :

On introduit dans un tonneau de 100 litres environ de capacité, et dont le fond supérieur est percé d'un trou assez large pour permettre l'introduction et l'agitation des matières, 500 grammes d'indigo bleu avec de la chaux et du sulfate ferreux; puis on remplit d'eau tiède.

Au bout d'un ou deux jours, on enlève le bouchon qui fermait le trou supérieur aussi hermétiquement que possible, ce à quoi on arrive en le recouvrant de papier que l'on colle. Le bouchon enlevé, à l'aide d'un siphon rempli d'eau récemment bouillie, on détermine l'écoulement du liquide qu'on reçoit dans des flacons de 3 à 4 litres pleins d'acide carbonique. Quand un

flacon est à peu près plein, on achève de le remplir avec de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant; on le bouche hermétiquement et on le plonge dans dans une cuve pleine d'eau. L'indigo blanc est précipité à l'état de flocon par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'il est bien précipité, on retire le flacon du liquide où il est plongé, on extrait le liquide clair avec un siphon et l'on jette le dépôt sur un filtre, aussi placé sous une cloche où l'on maintient un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène.

Les lavages doivent être faits avec de l'eau bouillie, exempte d'air et froide. La matière étant bien lavée est séchée dans le vide. Après dessication, on laisse rentrer sous la cloche de l'acide carbonique.

Ainsi préparé, l'indigo blanc est chimiquement pur.

L'hydrosulfite de soude en solution alcaline peut être employé à transformer l'indigotine en indigo blanc pour la teinture et les impressions. L'avantage de ce procédé est une réduction immédiate obtenue à froid (Schützenberger et de Lalande, *Bull. chim.*, t. XVI, p. 182; t. XX, p. 11).

Propriétés. — Il se présente sous l'aspect d'une masse blanc grisâtre, douée d'un éclat soyeux; inodore, insipide et neutre au tournesol. A l'air il bleuit, superficiellement d'abord, puis profondément. Il est insoluble dans l'eau; soluble avec teinte jaune dans l'alcool ou l'éther. Au contact de l'air ces solutions déposent de l'indigo bleu.

L'indigo blanc sec, chauffé à l'air, bleuit instantanément.

Les alcalis, les carbonates alcalins dissolvent l'indigo blanc en donnant des liqueurs jaunes qui déposent promptement de l'indigo bleu.

Les solutions alcalines d'indigo blanc précipitent par les solutions métalliques.

Ces précipités, étudiés par Berzelius, constituent des dérivés métalliques de l'indigo blanc; mais on n'a pas pu les isoler purs et secs.

Il existe deux sels de chaux, l'un soluble dans l'eau, l'autre peu soluble.

Ce dernier se produit dans les cuves à la couperose lorsqu'il y a excès de chaux, et occasionne alors une perte d'indigo.

Le sel de magnésie peu soluble dans l'eau, se précipite lorsqu'on ajoute du sulfate de magnésie à la solution d'indigo blanc.

Les sels d'alumine, de zinc, d'étain (sel stanneux), de fer, de plomb et d'argent sont blancs.

Le sel d'argent noircit, celui de cobalt est vert.

Les sels ferriques transforment l'indigo blanc en indigo bleu.

INDIGOSULFATE BLANC.

At... $C^{16}H^{10}Az^{2}(O.SO^{2}OK)^{2}$.

Préparation. — On dissout 25 grammes d'indigo blanc humide dans son poids de lessive concentrée de potasse, en opérant dans l'hydrogène : on ajoute 12 grammes de pyrosulfate de potasse et l'on agite pendant une heure. On laisse

alors s'oxyder à l'air l'indigo blanc inaltéré, on épuise par l'éther, on précipite le sulfate de potasse par l'alcool. L'indigosulfate blanc reste en solution.

Propriétés. — L'indigosulfate blanc est inaltérable par action directe de l'oxygène; l'acide chlorhydrique le décompose, et à l'abri de l'air, de l'indigo blanc dépose (Baeyer, *Ber.*, 1879, p. 1600; Baumann et Tiemann, *Ber.*, 1880, p. 408).

INDIGO

Étude des indigos du commerce.

HISTORIQUE, ORIGINE, CULTURE, PRÉPARATION

Cette substance était connue aux Indes et en Égypte à une époque très reculée, puisque, en Égypte, on a trouvé des momies entourées de bandelettes bleues dont la couleur présentait tous les caractères de l'indigo.

Les Grecs la nommaient ἰνδικόν, et les Latins *indicum.* Les Romains ne sachant point dissoudre l'indigo l'employaient seulement en peinture. Les Juifs introduisirent en Italie la teinture à l'indigo, et les Hollandais les premiers au dix-septième siècle importèrent des Indes en Europe de grandes quantités d'indigo.

L'indigo est fourni par des plantes de la famille des Légumineuses appartenant au genre *Indigofera.* Les espèces les plus estimées sont l'*Indigofera tinctoria*, l'*I. disperma*, l'*I. anil*, l'*I. argentea;* puis viennent quelques autres espèces moins exploitées, telles que les *Indigofera pseudotinctoria, hirsuta, sericea, cytisoides, angustifolia, trifoliata, glabra, glauca.*

Les indigotiers sont des plantes herbacées à tiges ligneuses, rameuses dès la base; à feuilles simples ou pennées, à fleurs petites réunies en grappes naissant à l'aisselle des feuilles, de teinte rouge, bleue ou blanche. L'*Indigofera tinctoria* est à tige unique, demi-ligneuse, haute de 1 mètre à $1^m,50$.

La plante possède une odeur assez forte, sensible surtout vers le soir. Les feuilles, d'un goût désagréable, se putréfient rapidement dans l'eau.

L'indigotier est originaire du Guzzerat ou de Cambaye et se cultive dans toutes les Indes orientales.

En Égypte et en Arabie on cultive surtout l'*Indigofera argentea.*

Avant le dix-septième siècle, en Europe, c'était avec le pastel qu'on préparait les tissus bleus. Le pastel contient environ 1,5 pour 100 d'indigo.

Le pastel (*Isatis tinctoria*) est une plante qu'on peut facilement cultiver dans le midi de la France. Un hectare de terre, planté en *Isatis tinctoria*, produit en moyenne 40 kilogrammes d'indigo, quantité inférieure à celle que donne dans l'Inde une même surface de terrain. La culture du pastel ne présente donc aucun avantage. On retirait l'indigo de l'*Isatis tinctoria* par le procédé suivant: les feuilles étaient réduites en pâte sous des meules et placées ensuite en tas sous des hangars où elles entraient en fermentation. On

avait soin de boucher les fentes qui se faisaient dans ces amas et d'entretenir constamment l'humidité de la masse en l'arrosant avec de l'urine mêlée à un liquide noir qui s'écoule des tas en formation. Au bout de deux mois environ, la matière broyée, pour lui donner plus d'homogénéité, était moulée en forme de cylindres de 6 centimètres de diamètre et de 25 centimètres de longueur. Ces cylindres sont désignés dans le commerce sous le nom de coques; ils servent à obtenir les cuves de pastel, dans lesquelles on les mêle à l'indigo.

L'indigo se prépare avec le suc des feuilles des indigotiers, où il est contenu à l'état d'indigo blanc. Ces plantes sont particulièrement cultivées dans les Indes orientales, en Chine, à l'île de France, dans l'Amérique méridionale, au Mexique, au Brésil, en Égypte, etc.

Les indigofères se rencontrent surtout dans des terrains légers et humides. Ils exigent une température supérieure en moyenne à 23 degrés et donnent d'autant plus de principe colorant que l'année a été plus chaude.

En Amérique, la plante est propagée par semis en ligne, dans un sol susceptible d'être irrigué. Chaque plant doit être écarté de 65 centimètres environ de ceux qui l'entourent. La graine lève ordinairement au bout de huit jours. On sarcle pendant le premier mois pour assurer aux plantes une végétation vigoureuse. Le temps nécessaire au développement des feuilles varie avec le climat; toutefois, la première coupe a lieu toujours avant le troisième mois de végétation. On est du reste guidé par l'aspect des feuilles; l'indigo de qualité supérieure provient des feuilles brillantes et recouvertes d'un duvet blanc.

La deuxième coupe est faite quarante-cinq jours après la première, et est suivie de plusieurs récoltes successives jusqu'à ce que la plante commence à dégénérer. Un indigotier peut végéter environ dix ans; mais, comme la proportion d'indigo diminue à chaque récolte, on a l'habitude, dans l'Inde, de retourner la plante tous les ans.

Cette coutume, avantageuse dans les pays chauds, présenterait des inconvénients dans d'autres climats où la matière colorante ne se produit pas complètement en l'espace d'une année.

Les produits obtenus sont portés dans des cuves de maçonnerie nommées *tanques*. Ces cuves étant disposées en gradins, la supérieure ou *trempoir* étant remplie d'eau, on y jette les plantes que l'on recouvre de planches pour les empêcher de surnager. La fermentation s'établit bientôt; elle dure environ dix huit heures; la liqueur verdit alors, prend une odeur fétide et dégage du gaz en abondance. Cette opération demande à être dirigée avec une grande habileté, car de même qu'une fermentation incomplète ne permet pas de recueillir tout l'indigo, de même une fermentation poussée trop loin détruit une partie de la matière colorante. Pour arriver à un bon résultat, on prend de temps en temps une petite quantité de la liqueur et on l'agite à l'air afin de précipiter de l'indigo et de juger de sa teinte. Quand la coloration est convenable, on fait écouler les liquides dans d'autres vases, placés plus bas, nommés *batteries*, et l'on agite rapidement à l'air. Quand l'indigo se précipite, on fait écouler à la fois la liqueur et le précipité dans le dernier vase (reposoir) où la précipitation s'achève.

Au bout de vingt heures environ, on sépare le précipité d'indigo et on le

laisse égoutter sur une toile; puis, dès qu'il a pris une consistance de pâte, on le divise en pains rectangulaires qu'on met sécher à l'ombre.

Une culture bien conduite donne annuellement 127 kilogrammes par hectare de terre.

En différents pays, le mode de culture suivie varie quelque peu : ainsi, sur la côte de Coromandel, l'indigotier est cultivé sur des terres où la culture n'est possible qu'à la saison des pluies, à cause de la nature sablonneuse du terrain; aussi les plantes sont-elles petites et le rendement faible.

La récolte se fait en coupant la plante à 1 décimètre du sol ; elle est ensuite battue avec des gaules de façon à détacher les feuilles qu'on fait sécher au soleil. On les fait infuser dans l'eau pendant trois heures environ ; l'infusion est filtrée, agitée au contact de l'air et additionnée de lait de chaux. Il précipite alors un mélange d'indigo et de chaux sous l'aspect d'une pâte bleue, qui est lavée à l'eau bouillante, mise à égoutter sur des toiles et comprimée à la presse.

Le résidu est découpé en pains cubiques pesant environ 80 grammes.

Un hectare, sur les côtes de Coromandel, produit annuellement à peu près 53 kilogrammes d'indigo.

Aux Indes, la culture se fait par semis ; on sème soit au printemps, soit à l'automne ou suivant l'espèce et la position des terrains par rapport aux rivières. Dans les terres basses, il faut pouvoir récolter avant le moment des crues et des inondations. Les parties les plus élevées de la région où se fait cette culture seront donc cultivées les dernières.

Les Chinois repiquent les jeunes plantes en rangées parallèles, et enlèvent les bourgeons floraux avant leur développement, ce qui augmente le développement des feuilles et le rendement en indigo.

Nous devons à M. A. Kœchlin-Schwartz d'intéressantes publications sur la préparation de l'indigo au Bengale.

La Factory renferme des filtres, des presses, une chaudière, un séchoir et deux rangées de quinze à vingt cuves en maçonnerie. Ces cuves sont carrées, de 6 mètres à 6^m,50 de côté sur 90 centimètres à 1 mètre de profondeur. Une rangée est plus élevée que l'autre de 90 centimètres environ. La fermentation est dirigée comme il a déjà été dit plus haut. Pour juger de la marche de l'opération, on soutire un peu de liquide ; s'il est jaune-paille clair, il fournira un dépôt d'indigo moins abondant, mais plus pur que s'il est jaune d'or.

Le liquide étant sorti de la cuve de fermentation est reçu dans une cuve inférieure, où il est battu pendant deux ou trois heures. On laisse déposer, on décante l'eau, qu'on laisse écouler à la rivière, et on dirige le dépôt dans une fosse spéciale.

Ce dépôt est ensuite chauffé un peu pour éviter une nouvelle fermentation qui noircirait le produit. Après un repos d'environ vingt heures, on chauffe de nouveau en maintenant l'ébullition trois ou quatre heures. On filtre à travers des nattes serrées, superposées à une forte toile.

La pâte restée sur le filtre est introduite dans de petites caisses en bois percées de trous et garnies d'une forte toile de coton. On recouvre d'une toile de coton et l'on comprime progressivement.

On sèche complètement dans un grand bâtiment bien aéré, mais où ne

pénètre pas la lumière directe du soleil. La dessiccation demande de trois à cinq jours.

Les Chinois qui traitent la plante entière ajoutent de la chaux pour faciliter le dépôt de l'indigo. D'après certains auteurs, ils sécheraient au soleil le produit obtenu. (Pour le détail de cette question, voy. *Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse*, t. XXVIII, p. 307.)

PURIFICATION DE L'INDIGO DU COMMERCE

On prépare l'indigo en exposant à l'air le suc des plantes indiquées plus haut après l'avoir soumis à une fermentation spontanée. L'indigo s'en précipite sous la forme de flocons bleus.

On obtient l'indigo à peu près pur et sous forme de cristaux en sublimant l'indigo du commerce. La sublimation s'effectue à 290 degrés environ. Pour avoir cette indigotine cristallisée, M. Dumas expose dans un têt une couche mince d'indigo concassé à l'action d'une douce chaleur ; le têt est recouvert d'un autre têt semblable. Bientôt il se forme à la surface de l'indigo un lacis de cristaux qu'on enlève avec une pince. Comme il y reste toujours quelques parcelles de charbon, il faut les soumettre à un triage attentif en les examinant à la loupe. Laurent commence par préparer de l'indigo par voie de réduction et il les distille ensuite dans le vide en opérant dans une petite cornue; les cristaux d'indigotine viennent tapisser le haut de la cornue ; on les sépare et on les lave à l'éther pour enlever des matières huileuses et résineuses qui les accompagnent. Dans le fond de la cornue, on retrouve d'autres cristaux mélangés d'un peu de charbon. On obtient encore l'indigotine en prenant de l'indigo du commerce et en l'épuisant par l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis. Le résidu est de l'indigotine à peu près pure.

Il est préférable de transformer l'indigo bleu en indigo blanc, $C^{32}H^{12}Az^{2}O^{4}$, puis l'indigo blanc en indigo bleu.

A cet effet, on prend 1 partie d'indigo pulvérisé, 2 parties de sulfate ferreux, 3 parties de chaux éteinte, 150 parties d'eau, et l'on introduit le tout dans un vase bouché. L'oxyde ferreux, qui résulte de la réaction de la chaux sur le sulfate, s'oxyde aux dépens de l'eau, dont l'hydrogène se porte en même temps sur l'indigo, qu'il change en indigo blanc. La liqueur, décantée et exposée ensuite au contact de l'air, dépose des flocons bleus d'indigo. Il ne reste plus qu'à les laver à l'eau acidulée d'abord, puis à l'eau pure.

Cette réduction de l'indigo bleu peut être effectuée dans d'autres conditions ; nous citerons seulement le procédé de la *cuve au sucre* (Fritzsche) qui fournit de l'indigo cristallisé : cette méthode consiste à réduire l'indigo par un mélange de glucose et de soude caustique en employant l'alcool comme dissolvant commun.

Propriétés. — L'indigo pur ou indigotine possède une couleur bleu foncé, avec reflet pourpre. Il prend par le frottement un éclat métallique et cuivré, est inodore, insipide, neutre; sa densité est de 1,35. Insoluble dans les dissolvants,

il se volatilise vers 290 degrés, en répandant des vapeur pourpres qui se condensent en aiguilles si l'on opère sur une petite quantité ; mais on ne peut le distiller en quantité notable sans décomposition.

Les cristaux d'indigotine sont des prismes à reflets cuivrés, à six pans et dont les bases sont remplacées par deux faces se coupant à angle obtus. Ils dérivent d'un prisme à base rhombe dont les angles sont de 32 et de 148 degrés.

La distillation sèche de l'indigotine donne de l'aniline, du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, des produits huileux et du charbon.

Étude des variétés d'indigos du commerce.

L'indigo retiré de divers indigofères varie beaucoup comme qualité et comme richesse tinctoriale. De là de nombreuses variétés commerciales.

On peut les rapporter suivant leurs origines à trois grandes divisions :

1° Les indigos d'Asie (Bengale, Oude, Coromandel) ;

2° Les indigos d'Afrique (Égypte, île de France, Sénégal) ;

3° Les indigos d'Amérique (Guatemala, Caraque, Mexique, Brésil, Caroline, Antilles).

Les trois principales variétés sont le Bengale, le Java et le Guatemala.

INDIGOS D'ASIE.

Indigos Bengale. — C'est la meilleure espèce, mais elle contient depuis les variétés les plus belles jusqu'aux plus ordinaires.

L'indigo Bengale se rencontre ordinairement sous la forme de cubes appelés pierres ou carreaux ; ces carreaux happent à la langue, sont légers, présentent une cassure nette et une teinte cuivreuse quand on les frotte. La contenance des caisses est de 130 à 140 kilogrammes. Les qualités supérieures sont d'un bleu violet foncé, à pâte fine et unie. Telles sont les qualités les meilleures ; néanmoins leur teneur en indigotine ne dépasse pas 72 pour 100.

Viennent ensuite les indigos violet rouge, à ton pourpre, à cassure unie et luisante, durs et denses. Ils contiennent une plus grande quantité de matière extractive brune et rouge, qui leur communique leur teinte rougeâtre.

Ces deux premières variétés sont les meilleures qu'on puisse employer dans la teinture.

L'espèce bleu clair est moins riche en matières colorantes, et plus exempte de matières extractives ; les impuretés sont des matières minérales. Les plus mauvaises qualités sont des bleus clairs tirant sur le grisâtre ou le verdâtre.

On admet plus de 40 espèces d'indigos Bengale, rentrant dans les trois variétés indiquées plus haut.

Les principales variétés sont :

1° Indigo bleu surfin, ou bleu flottant. Couleur bleu vif, léger, friable, cuivrant sous l'ongle. Pâte nette et pure ;

2° Indigo bleu fin. Diffère du précédent parce que sa couleur est moins vive;
3° Indigo bleu violet;
4° Indigo surfin violet;
5° Indigo surfin pourpre;
6° Indigo fin violet;
7° Indigo bon violet;
8° Indigo violet rouge;
9° Indigo violet-ardoise;
10° Indigo bon rouge tendre;
11° Indigo bon rouge;
12° Indigo fin cuivré, cuivré bon ordinaire, bon cuivré.

Indigo de Coromandel. — Cet indigo se rapproche du précédent par son aspect, mais il lui est inférieur en qualité. Les carreaux, ordinairement recouverts d'une légère couche verdâtre, présentent des arêtes arrondies et une cassure parfaitement nette.

Indigo Madras. — Il est supérieur à l'indigo de Coromandel; ses carreaux offrent une teinte rose et une cassure grumeleuse.

Ils conservent l'empreinte de la toile sur laquelle ils reposaient avant complète dessiccation.

Indigo Manille. — Moins estimé que le précédent, il est en petits carreaux conservant l'empreinte des nattes de jonc sur lesquelles on les a séchés; ou en morceaux irréguliers bleu clair franc qui font effervescence avec les acides. Cet indigo est très pauvre en indigotine à cause de la présence d'une terre légère incorporée à la pâte. Les caisses sont de 50 à 60 kilogrammes.

Indigo Java. — L'indigo Java présente la forme de parallélipipèdes rectangulaires. Il se rapproche beaucoup de l'indigo du Bengale, mais est moins estimé, bien qu'il renferme le minimum de matières organiques extractives; mais il contient des substances siliceuses mélangées à la pâte.

La densité est faible, la couleur d'un bleu pur, tendre et cendré dans les variétés pauvres en indigotine, et bleu foncé dans les plus riches.

Sous le rapport de la finesse et de la beauté, cet indigo occupent le premier rang.

Il est expédié en petites caisses de 20 à 60 kilogrammes.

INDIGOS D'AFRIQUE.

Indigo d'Égypte. — C'est une variété nouvelle fabriquée depuis cinquante ans environ, en carreaux plats; d'une pâte fine et légère, d'un bleu violet plus ou moins foncé.

Indigos du Sénégal et de l'île de France. — Ils sont assez rares dans le commerce et généralement de bonne qualité.

INDIGOS D'AMÉRIQUE.

Indigos Guatemala. — Ils se rencontrent ordinairement en petits morceaux ou en grabaux parce qu'ils sont extrêmement friables, et se rapprochent beaucoup des indigos Bengale; malheureusement l'indigo Guatemala est fréquemment mélangé de qualités très inférieures.

On admet commercialement plusieurs espèces d'indigos Guatemala : l'indigo Guatemala flor : bleu vif, pâte unie, tendre et légère.

L'indigo Guat. sobresaliente : bleu moins vif, pâte plus dure et plus lourde.

L'indigo Corte : pâte ferme et pesante ; teinte rouge cuivré.

Indigos Caraque. — Il diffère du Guatemala en ce qu'il est spongieux et présente jusqu'à un certain point l'aspect du pain.

Les variétés d'indigos Caraques de même que les Guatemala sont désignés par les noms suivants :

Indigo bleu flor ;
Indigo sobre supérieur ;
Indigo sobre bon ;
Indigo ordinaire ;
Indigo Corte supérieur ;
Indigo Corte bon ;
Indigo Corte supérieur.

Indigo du Mexique. — Il se rapproche du Guatemala et des Caraques ; les qualités sont intermédiaires.

Indigo du Brésil. — Il a la forme de parallélipipèdes rectangulaires, et est recouvert d'une poudre d'un gris verdâtre ; la cassure est parfaitement nette et possède un éclat cuivré.

Indigo des Carolines. — Il est toujours en petits cubes de couleur grise et de qualité supérieure aux indigos du Mexique.

Mais ce ne sont pas là les seuls noms donnés aux indigos du commerce ; on les distingue aussi par des dénominations indiquant leur aspect, leur degré de pureté, leur préparation, etc... Tels sont, par exemple, l'indigo sablé, l'indigo rubané, l'indigo piqueté, etc.

COMPOSITION DES INDIGOS DU COMMERCE

Voici la composition de quelques-uns des indigos du commerce :

Indigo bleu flottant.

Eau	5,7
Gluten ou matière azotée	1,5
Brun d'indigo	4,6
Résine rouge	7,2
Matière minérale	19,6
Indigotine	61,4

(MM. Girardin et Presser.)

Indigo Guatemala desséché.

Ammoniaque, matière verte, extractif, gomme	12
Résine rouge	36
Carbonate de chaux	2
Oxyde de fer et alumine	2
Silice	3
Indigotine	45

(M. Chevreul.)

Indigo ordinaire du commerce.

Indigotine	47
Gomme	12
Résine	6
Terre	22

(Bergmann.)

Les matières qui accompagnent naturellement l'indigotine sont :

1° L'eau d'hydratation ; 3 à 6 pour 100. On la détermine par une dessiccation à 100 degrés ;

2° Des matières minérales : phosphates, carbonates de chaux et de magnésie, chlorure de potassium, sulfate de potasse, silice et oxyde de fer ;

3° Des matières organiques insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, les acides ou les alcalis.

L'analyse donnée plus haut de l'indigo bleu flottant indique une variété de gluten ; ce corps soluble dans les acides étendus a été découvert par Berzelius.

Les substances ajoutées frauduleusement peuvent varier beaucoup ; on a rencontré : des résines, du campêche, de la fécule, du bleu de Prusse, des terres bleues. Ces substances sont facilement reconnaissables en tenant compte de leurs propriétés spéciales.

Les matières fixes restent après l'incinération.

Nous n'entrerons donc point dans le détail des procédés propres à déterminer ces substances étrangères. Nous nous contenterons seulement de dire quelques mots des matières organiques qui existent naturellement dans l'indigo ; il contient, comme on l'a vu :

1° Une résine rouge, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis étendus, soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, l'acide sulfurique

concentré et l'acide azotique fumant ; la dissolution de cette résine dans ces deux derniers acides est d'une belle couleur rouge. Cette résine est volatile; elle peut être sublimée partiellement en beaux cristaux incolores (M. Chevreul) ;

2° Du gluten. On l'isole en traitant l'indigo par l'acide sulfurique et en saturant ensuite la dissolution par du carbonate de chaux. Il se produit du sulfate de chaux peu soluble, tandis que la liqueur retient le gluten (Berzelius.) Ce corps, nommé gluten par Berzelius, est un produit ammoniacal odorant;

3° Une matière colorante brune, brun d'indigo, facile à obtenir en traitant par une dissolution concentrée de potasse, l'indigo déjà traité par les acides; la solution alcaline précipite le brun d'indigo quand, après l'avoir étendue, on y verse un léger excès d'acide.

Dans l'article Amide, l'indigo est étudié surtout théoriquement; il n'est cependant pas possible de supprimer certaines considérations d'ordre pratique ou commercial dont la connaissance est nécessaire pour permettre une étude théorique plus sérieuse.

Nous devons donc ajouter encore certains renseignements et certains développements d'ordre pratique; mais nous renvoyons le lecteur, pour ce qui ne sera point dit, au tome X de l'Encyclopédie chimique (voy. t. X). *Applications, teinture et apprêts des tissus de coton*, par M. Léon Lefèvre, ingénieur chimiste.

Essais de l'indigo. Dosage de l'indigotine. — La valeur réelle d'un indigo résulte d'un ensemble de propriétés que doit présenter cette substance et non uniquement de la quantité d'indigotine qu'elle renferme. On tiendra donc un compte sérieux des qualités physiques. On brise les morceaux d'indigo et on examine l'aspect de la cassure, on l'applique sur la langue mouillée : s'il est poreux, il happe fortement à la langue. Frotté avec l'ongle, il doit prendre une belle teinte cuivrée. La densité doit être faible. De deux indigos présentant les mêmes propriétés physiques le meilleur est évidemment celui dans lequel l'analyse accusera le plus d'indigotine. Mais deux indigos contenant la même quantité d'indigotine, le meilleur est celui dont la pâte est la plus légère et la plus homogène.

Les procédés suivis pour doser l'indigotine sont nombreux. Nous allons en indiquer quelques-uns.

1° Un certain poids d'indigo est traité successivement par l'eau, l'acide chlorhydrique et la potasse. Le résidu, lavé, desséché et pesé, représente à la fois la matière colorante et les substances minérales insolubles dans les réactifs employés. On incinère ce résidu ; il laisse des cendres dont le poids fait connaître par différence celui de l'indigotine pure.

2° 30 grammes d'indigo desséché et pulvérisé sont introduits avec 60 grammes de sulfate ferreux dans un vase de fonte avec 5 litres d'eau. On porte à l'ébullition quelques minutes, puis on ajoute 120 à 150 grammes de chaux hydratée, en agitant continuellement. L'indigo passe en dissolution ; on laisse déposer;

on décante le liquide ; le dépôt est repris par l'eau. Les solutions réunies sont oxydées et précipitées par un acide. L'indigotine est séparée, séchée et pesée (Pungh).

Ce procédé est long et souvent inexact, parce que l'indigo forme avec la chaux deux combinaisons dont l'une est insoluble, et parce qu'il est difficile de faire passer en solution tout l'indigo.

3° Fritzsche réduit l'indigo dans une solution alcoolique de sucre de glucose additionnée de potasse caustique et opère comme il a été dit (2°) pour séparer l'indigotine.

4° Mittenzwei réduit l'indigo par un alcali et un sel ferreux, recouvre le liquide de pétrole, en prend un volume déterminé et l'introduit en évitant le contact de l'air dans une éprouvette contenant de l'oxygène et disposée sur le mercure. La quantité d'oxygène absorbée est proportionnelle à la quantité d'indigotine qui se forme alors. 1 gramme d'indigotine exige pour passer de l'état d'indigo blanc à l'état d'indigo bleu 45 centimètres cubes d'oxygène.

Cette méthode demande, pour donner de bons résultats, un opérateur habitué aux manipulations.

5° Stein traite 20 centigrammes d'indigo finement pulvérisé par 20 centimètres cubes d'huile de goudron, filtre en laissant le dépôt, qu'il traite de nouveau par 10 centimètres cubes d'huile de goudron.

Toute l'huile de goudron étant séparée, il y ajoute un volume double d'éther et l'indigotine se sépare en cristaux.

Mais l'indigotine n'est pas complètement précipitée de sa solution dans l'huile de goudron par l'éther.

6° Méthode colorimétrique. M. Houton-Labillardière a indiqué l'emploi de la méthode colorimétrique. On fait dissoudre l'indigo à examiner dans l'acide sulfurique et la solution est étendue de son volume d'eau. Mais les résultats ne peuvent être exacts, parce qu'il y a formation de flocons de pourpre d'indigo et que les indigos du commerce se dissolvent tantôt avec une coloration bleu verdâtre, tantôt avec une teinte bleu violet. Il est donc impossible de comparer des solutions de teintes différentes à une autre solution prise pour type.

7° M. Chevreul a proposé de faire une teinture d'épreuve. On dissout 1 gramme d'indigo pur dans 6gr,12 d'acide sulfurique concentré et l'on étend la liqueur de façon à l'amener à faire 2 litres. 20 centimètres cubes contiennent donc 1 centigramme d'indigo pur. Chaque indigo à essayer est traité de même. On teint alors divers écheveaux de laine, pesant 1 gramme, en les plongeant dans 20 centimètres cubes des différentes liqueurs : l'immersion doit avoir la même durée dans tous les essais. On apprécie la richesse *relative* des indigos en comparant les tons des écheveaux.

L'immersion durant vingt-quatre heures, on apprécie les teintes en les comparant à une gamme de vingt-huit tons à partir du blanc (M. Chevreul).

Des procédés volumétriques, basés en général sur la propriété que possède l'indigo d'être décoloré par différents agents oxydants, ont été proposés.

On a employé l'eau de chlore, l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, le chlorure de chaux, le bichromate de potasse et l'acide chlorhydrique et le permanganate de potasse.

On a eu recours aussi à l'action de l'indigo blanc sur le peroxyde de fer.

a. G. Leuchs transforme l'indigo en indigo blanc ; puis il retransforme l'indigo blanc en indigo bleu par l'action d'une solution de sulfate de fer et d'ammoniaque acidifiée par l'acide sulfurique. Une certaine quantité de peroxyde de fer est transformée en protoxyde en même temps qu'il se reforme de l'indigo bleu.

Le protoxyde de fer formé est titré par une des méthodes connues :

$$\underbrace{C^{32}H^{12}Az^2O^4}_{\text{Indigo blanc.}} + 2Fe^2O^3 = \underbrace{C^{32}H^{10}Az^2O^4}_{\text{Indigo bleu.}} + H^2O^2 + 2Fe^2O^2.$$

Il peut être dosé avec le chromate de potasse.

1 centimètre cube de solution de chromate à 1/10 correspond à 131 milligrammes de bleu d'indigo.

Pour que 1 centimètre cube de chrome au dixième indique 1 pour 100 de substance, il faut donc peser 1gr,31 d'indigo pulvérisé qu'on introduit dans une éprouvette bouchée à l'émeri de 300 centimètres cubes avec du sulfate de fer et de la chaux, pour faire en tout 300 centimètres cubes. On facilite la solution en agitant et on en prend 100 centimètres cubes auxquels on ajoute 66cc2/3 d'une solution saline de fer à 1/10 d'équivalent par litre et acidifiée par de l'acide sulfurique ; on filtre et on titre 100 centimètres cubes du liquide filtré au moyen d'une solution chromique faite avec 4gr,92 de bichromate par litre. On peut prendre une burette de 20 centimètres cubes divisée en 100 parties. Chaque division répond alors à 1 pour 100 d'indigo bleu dans l'indigo essayé.

Cette méthode est assez exacte, mais elle est compliquée.

Suivant Leuchs, on peut établir un rapport entre le poids spécifique de l'indigo et sa richesse en indigotine.

Il donne les valeurs suivantes :

Poids spécifique.	Matière colorante.
1,324	56 à 56,5 pour 100.
1,332	55 —
1,350	53 —
1,371	49 —
.....	
.....	
1,455	30,50 —

Nous nous contentons d'indiquer quelques chiffres, car il faut se garder d'attribuer aux résultats donnés par cette méthode une trop grande valeur.

b. Le permanganate de potasse a été conseillé par F. Mohr.

On commence par pulvériser finement l'indigo, le dissoudre avec soin et étendre d'eau la solution.

A cet effet, l'indigo étant pulvérisé, on en prend 1 gramme, on l'introduit dans un flacon avec 20 à 30 grammes de petites pierres siliceuses bien propres ou des grenats et 12 à 15 grammes d'acide sulfurique anglais ; on agite et on

expose le tout dans un lieu chaud en ayant soin d'agiter fréquemment. Après plusieurs heures de contact, on ajoute de l'eau, on agite de nouveau, on verse le liquide dans un flacon de 1 litre, on lave les pierres dans une nouvelle eau. On amène la dissolution à 1 litre, dont on prend 50 ou 100 centimètres cubes qu'on étend de 4 volumes d'eau.

La solution de caméléon est titrée soit avec de l'indigotine, soit avec de l'acide oxalique. En tous cas, on peut établir un rapport entre l'indigo pur, l'acide oxalique, le fer et le permanganate de potasse.

c. Bolley décompose l'indigo par une dissolution titrée de chlorate de potasse qu'il ajoute à une dissolution chaude d'indigo additionné d'acide chlorhydrique. Les réactions sont les mêmes que celles qui se passent en employant l'eau chlorée. Mais la composition bien déterminée du chlorate de potasse est un avantage, car on connaît toujours très exactement la quantité de chlore employée. Cependant on doit considérer comme un inconvénient la nécessité de chauffer, tandis qu'avec le chlore on opère à la température ordinaire.

d. Penny emploie le bichromate de potasse et l'acide chlorhydrique. C'est encore ici un dégagement de chlore qui agit. La méthode est bonne en ce que le titre de la solution chromique est bien déterminé, mais la teinte verte du sel de chrome qui se forme empêche de bien saisir la fin de la réaction.

100 parties d'indigotine exigent 75,6 de bichromate de potasse.

e. H. Schlumberger utilise l'action du chlore. On dessèche l'indigo à 100 degrés et on en prend 1 gramme pulvérisé très finement; on y ajoute 12 grammes d'acide sulfurique fumant; on recouvre d'une plaque de verre et on laisse en contact vingt-quatre heures à environ 20 degrés. Cette solution est étendue d'eau pour faire un litre de liquide. 50 centimètres cubes de cette solution ayant été prélevés, on y verse peu à peu une solution de chlorure de chaux, à 1 degré Baumé, par fractions de 2 centimètres cubes, jusqu'à décoloration complète. Pour déterminer l'excès de chlore employé, on verse peu à peu une solution normale d'indigotine faite à 1 gramme par litre jusqu'à apparition d'une teinte verdâtre.

Ce premier essai fait, on prend un même volume, soit 50 centimètres cubes de la solution normale d'indigotine à $\frac{1}{1000}$, solution préparée comme celle de l'indigo qu'on veut titrer, et on le traite par l'hypochlorite de chaux comme on a traité l'indigo.

Si dans le cas de l'indigo à titrer on a employé 50 centimètres cubes de solution d'hypochlorite, si dans le cas de l'indigotine on en a employé 72, le titre de l'indigo est $\frac{50}{72}$.

Si le titre de l'indigotine pure est 72, le titre d'un indigo quelconque sera $x = \frac{z}{72}$.

L'inconvénient de ce procédé est que le titre de l'hypochlorite varie et qu'il est impossible d'éviter des pertes de chlore au moment de l'addition de l'hypochlorite à la solution sulfo-indigotique. On évite la première cause d'erreur en titrant l'hypochlorite avec l'indigotine pure à chaque dosage, s'il s'est écoulé

plusieurs jours entre deux dosages. On se met en garde contre la seconde en ajoutant l'hypochlorite à l'indigo dans des conditions identiques.

f. Schlumberger emploie encore une dissolution de chlorure de chaux qu'il titre avec de l'indigo pur, obtenu par l'oxydation à l'air d'une cuve d'indigo. En admettant que cet indigo est pur et en mesurant la quantité de chlorure de chaux employée, on rapporte les résultats obtenus avec la solution de chlorure de chaux et les différentes sortes d'indigos à la même quantité d'indigo pur. Mais comme la dissolution chloreuse ne se conserve pas, il faut au bout de quelque temps en reprendre le titre avec de l'indigo pur.

(Voy. ENCYCL. CHIM., *Essai des indigos*, t. X, par Léon Lefèvre, p. 168.)

TABLEAU DE LA RICHESSE DE PLUSIEURS VARIÉTÉS D'INDIGO DU COMMERCE, PAR M. SCHLUMBERGER.

DÉSIGNATION DE L'ESPÈCE ET DE LA QUALITÉ DES INDIGOS	QUANTITÉ D'INDIGOTINE pour 100 p. d'indigo.	DÉSIGNATION DE L'ESPÈCE ET DE LA QUALITÉ DES INDIGOS	QUANTITÉ D'INDIGOTINE pour 100 p. d'indigo.
Indigo de Java beau violet	71	Indigo caraque	59
— fin violet	88	— caraque	75
— fin violet	78	— caraque	66
— surfin violet	85	— caraque	56
— pourpre	89	Indigo Guatemala flor	55
— surfin violet	81	Indigo de Kurpat	74
— surfin pourpre	96	— de Kurpat	78
— surfin pourpre	84	— bleu	68
— beau bleu	88	— bleu violâtre	54
— bleu violet	85	— bleu violâtre	64
— bleu violâtre	84	— bleu foncé	64
— bleu violet terne	72	— bleu violet	63
— bleu noir	64	— bleu violet foncé	60
— fin violet pourpre	63	Indigo de Madras	58
— bleu noir	56	—	42
Indigo de Bengale fin violet	85	—	32
— fin violet	78	Indigo de Manille bleu	50
— fin violet	82	— bleu foncé	42
— surfin violet	82	— bleu ordinaire	42
— surfin violet	80	— bleu très foncé	40
— fin violet	83	Indigo de Bombay bleu clair	35
— surfin pourpre	95	— bleu terne	31
— fin violet rouge	75	— brun noir	27
— bai cuivré (très dur)	45	Indigo des Philippines	43
— violet	66	Indigo du Polygonum tinctorium	43
— fin violet pourpre	73	— du Polygonum tinctorium	34
Indigo caraque	81	— du Polygonum tinctorium	28
— caraque	70	— du Polygonum tinctorium	14

Généralités sur les modes de formation synthétique de l'indigotine.

Nous avons rattaché l'indigotine à l'acide phénylpropiolique ; sa synthèse peut en effet être effectuée en partant de l'acide orthonitrophénylpropiolique. Différentes réactions accompagnent la transformation de cet acide en indigotine, et Baeyer, après avoir cherché à s'en rendre compte, est arrivé à établir les phases de cette transformation.

En faisant agir l'acide sulfurique concentré sur l'acide orthonitrophénylpropiolique, on obtient, par une simple transposition moléculaire, l'acide isatogénique, qui, selon M. Baeyer, contient le groupement caractéristique de l'indigo.

L'acide isatogénique n'a pu être isolé, mais on connaît son éther, qu'on obtient en traitant par l'acide sulfurique l'éther orthonitrophénylpropiolique. Cet éther cristallise en aiguilles jaunes, qui fondent à 115 degrés.

Si l'on ajoute à une solution sulfurique d'acide orthonitrophénylpropiolique du sulfate ferreux ou un autre réducteur, il se dégage de l'acide carbonique et la masse se colore en bleu. L'addition d'eau détermine la précipitation de flocons bleus qui ressemblent beaucoup à l'indigotine et que l'auteur nomme *indoïne* (voy. *Berliner Berichte*, 1881, p. 1741, etc.).

Plusieurs corps doivent être groupés autour de l'indoxyle. Citons les suivants :

1° *Éther indoxylique.* — Produit par action des réducteurs sur l'éther isatogénique, ou directement en partant du composé propiolique, sur lequel on fait agir le sulfure d'ammonium. Prismes incolores, fusibles à 120-121 degrés et de formule $C^{22}H^{11}AzO^{6}$. Cet éther possède les propriétés d'un phénol. Le sel de soude traité par l'éther éthyliodhydrique donne un éther éthylique, $C^{22}H^{11}AzO^{6}(C^{4}H^{4})$, l'éther éthylindoxylique en cristaux incolores, fusibles à 98 degrés.

L'éther indoxylique chauffé au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré se transforme en acide indigotylsulfureux.

2° *Acide indoxylique.* — Il se forme par action de la soude à 180 degrés sur l'éther indoxylique. Le sel de soude obtenu étant décomposé par un acide, on obtient l'acide indoxylique $C^{18}H^{7}AzO^{6}$, corps presque blanc, difficilement soluble dans l'eau, fusible à 122-123 degrés.

Les solutions alcalines de cet acide s'oxydent à l'air et donnent de l'indigotine.

3° *Acide éthylindoxylique.* — Cet acide est obtenu par action de la baryte sur l'éther éthylindoxylique. Lamelles brillantes, fusibles à 160 degrés.

Il est isomérique avec l'éther indoxylique.

Les solutions alcalines ne s'oxydent point à l'air.

4° *Acide nitrosoéthylindoxylique.* — Cet acide se comporte vis-à-vis de l'acide azoteux comme l'oxindol. Il donne le dérivé nitrosé $C^{22}H^{10}(AzO^2)AzO^6$, en aiguilles plates, d'un jaune d'or, décomposables vers 200 degrés. L'acide nitrosoéthylindoxylique peut être transformé en acide amidoéthylindoxylique dans les mêmes conditions qui transforment le nitroso-oxindol en amido-oxindol.

5° *Indoxyle* (voy. plus loin *Oxindol* et *Indoxyle*).

6° *Éthyloxindol.* — Obtenu comme l'indoxyle en partant de l'acide éthylindoxylique. Huile incolore, volatile avec la vapeur d'eau, à odeur d'indol. La formule est $C^{16}H^7AzO^2(C^4H^4)$, celle du dérivé nitrosé est $C^{16}H^6(AzO^2)AzO^2(C^4H^4)$.

On a obtenu un composé picrique cristallisant en aiguilles brunes, et dont la composition est :

$$C^{16}H^7AzO^2(C^4H^4).C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2.$$

De cet ensemble de faits il résulte que la formation de l'indigo, en partant de l'acide orthonitrophénylpropiolique, pourrait être précédée par celle de l'indoxyle, qui, par oxydation (oxydation d'où résulte une perte d'hydrogène), donnerait de l'indigo.

Mais l'indigotine semble plus complexe que l'indoxyle; car par réduction elle donne des produits plus complexes, ce qui rend probable la condensation de 2 molécules d'oxindol pour arriver à la formation de 1 molécule d'indigo.

L'hydrocarbure fondamental de l'indigo serait alors le diphényldiacétylène.

Pour vérifier ce qu'il y avait d'exact dans cette manière de voir, M. Baeyer commence par préparer l'orthonitrophénylacétylène $C^{12}H^3(C^4H^2)(AzO^4)$, qu'il obtient par ébullition de l'acide orthonitrophénylpropiolique avec l'eau :

$$\underbrace{C^{18}H^5(AzO^4)O^4}_{\text{Acide orthonitrophénylpropiolique.}} = C^2O^4 + C^{16}H^5(AzO^4) \quad \text{ou} \quad \underbrace{C^{12}H^3(C^4H^2)(AzO^4).}_{\text{Orthonitrophénylacétylène.}}$$

L'orthonitrophénylacétylène est entraîné avec la vapeur d'eau, dissous dans l'alcool, et précipité par une solution alcoolique de chlorure cuivreux.

Le précipité obtenu est lavé et oxydé par une solution alcaline de ferricyanure de potassium. M. Baeyer emploie pour 1 partie de nitrophénylacétylène 2 p. 25 de ferricyanure dans 9 parties d'eau, contenant 0 p. 38 de potasse. On laisse en contact vingt-quatre heures, c'est-à-dire le temps nécessaire pour que toute couleur rouge ait disparu. Le précipité est alors brun vert; il est épuisé par le chloroforme, et la solution chloroformique abandonne par évaporation des aiguilles teinte jaune d'or, insolubles dans l'alcool froid, difficilement solubles dans l'alcool à chaud, insolubles dans l'éther, solubles dans la nitrobenzine ou le chloroforme; fusibles à 212 degrés avec décomposition.

Ces cristaux répondent à la formule $C^{32}H^8(AzO^4)^2$ ou $2[C^{16}H^4(AzO^4)]$.

C'est-à-dire qu'ils sont constitués par un produit de combinaison du nitrophénylacétylène avec lui-même, après élimination de H^2 :

$$C^{16}H^5(AzO^4) + C^{16}H^5(AzO^4) - H^2 = \underbrace{C^{32}H^8(AzO^4)^2.}_{\text{Dinitrodiphényldiacétylène.}}$$

Ce corps est difficilement attaqué par les réducteurs ; cependant le sulfate ferreux en présence d'acide sulfurique concentré le transforme en indoïne.

L'acide sulfurique concentré transforme le dinitrodiphényldiacétylène en diisatogène, $C^{32}H^{8}Az^{2}O^{8}$, par le fait d'une simple transformation moléculaire, le diisatogène et le dinitrodiphényldiacétylène étant isomères.

Diisatogène, $C^{32}H^{8}Az^{2}O^{8}$. — *Préparation.* — Le dinitrodiphényldiacétylène est trituré avec de l'acide sulfurique concentré. Dans ce liquide froid, on verse goutte à goutte de l'acide sulfurique fumant jusqu'à dissolution complète. On filtre sur du verre filé et on laisse tomber goutte à goutte le liquide rouge dans de l'alcool bien refroidi. Il se sépare des aiguilles rouges de diisatogène.

Propriétés. — Le diisatogène est insoluble dans l'alcool et l'éther, et soluble dans le chloroforme. Le meilleur dissolvant pour obtenir de beaux cristaux est la nitrobenzine, qui le dissout bien à chaud.

Cet ensemble de propriétés rapproche le diisatogène de l'indigotine.

De tous les corps de la série indigotique préparés artificiellement, le diisatogène est sans contredit celui qui présente le plus grand intérêt; c'est en effet celui qui se rapproche le plus de l'indigotine, dans laquelle il se transforme avec une grande facilité. On opère cette transformation par le sulfhydrate d'ammoniaque d'une manière quantitative, puisque les chiffres indiqués sont tout à fait voisins de ceux qu'indique la théorie, puisque 300 milligrammes de diisatogène ont donné 0,2528 d'indigotine (théoriquement on devrait trouver 0,269). Tous les réducteurs en général agissent de même.

Une solution alcaline bouillante forme de l'indigotine aux dépens d'une partie du diisatogène.

La formule suivante représente la transformation du diisatogène en indigo :

$$\underbrace{C^{32}H^{8}Az^{2}O^{8}}_{\text{Diisatogène.}} - 2O^{2} + H^{2} = \underbrace{C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4}}_{\text{Indigo.}}.$$

La production d'indigo avec le diisatogène se fait réellement comme l'indique cette formule, c'est-à-dire sans formation de corps intermédiaire, car on remarque que le diisatogène, au contact des réducteurs, devient bleu sans se dissoudre ni même changer de forme.

Le passage de l'indoxyle à l'indigo se fait par l'indigotine blanche, 2 molécules se soudant avec élimination de H^{2} pour donner l'indigotine blanche, qui, perdant elle-même H^{2}, donne l'indigotine.

Nous arrivons donc de toute façon à constater entre les différents produits de la série indigotique des relations qui conduisent à admettre pour l'indigo une formule double de celle donnée autrefois, c'est-à-dire :

$$2(C^{16}H^{10}AzO^{2}) \quad \text{ou} \quad C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4}.$$

(Pour les autres détails, nous renvoyons aux mémoires de M. E. Baeyer, publiés au *Berichte*, 1881, p. 1744, et t. XV, p. 50.)

INDIGOTINE

Éq... $C^{32}H^{10}Az^2O^4$.
At... $C^{16}H^{10}Az^2O^2$.

L'indigotine, dont on connaît l'origine et les modes d'extraction, est préparée synthétiquement par l'une des méthodes suivantes :

I. *Au moyen de l'isatine.* — L'isatine, $C^{16}H^{10}AzO^4$, peut être formée synthétiquement au moyen du chlorure de benzoyle orthonitré, qu'on convertit en acide ortho-amidophénylglyoxylique, acide dont l'isatine est l'anhydride intérieur.

Le procédé le plus avantageux pour convertir l'isatine en indigo est fondé sur la réduction du chlorure isatique :

$$2(C^{16}H^4ClAzO^2) + 2H^2 = 2HCl + \underbrace{C^{32}H^{10}Az^2O^2}_{\text{Indigotine.}}$$

Le chlorure isatique est obtenu par action du perchlorure de phosphore sur l'isatine. On opère comme il suit : on chauffe au bain-marie, à l'ébullition, dans un ballon communiquant avec un appareil à reflux, 5 grammes d'isatine, 6 à 8 grammes de perchlorure de phosphore, et 8 à 10 grammes de benzine bien sèche. Du gaz chlorhydrique se dégage, et l'isatine finit par se dissoudre ; la liqueur brun foncé formée se prend par le refroidissement en une bouillie cristalline brune. Ces cristaux sont séchés à la trompe, lavés plusieurs fois à l'éther de pétrole et séchés dans l'exsiccateur à vide en présence d'acide sulfurique et de potasse. Le rendement est égal à 72,72 pour 100 du rendement théorique (Baeyer).

En chauffant l'isatine avec 50 fois son poids d'un mélange de parties égales de trichlorure de phosphore et de chlorure acétique, après addition d'un peu de phosphore, la chauffe étant faite en tube scellé à 75-80 degrés pendant plusieurs heures, on peut obtenir directement de l'indigotine souillée d'une petite quantité d'une matière colorante rouge que lui enlève facilement l'alcool (Baeyer et Emmerling). Mais il est préférable de préparer le chlorure isatique et de le réduire par l'une des deux méthodes suivantes :

a. Le chlorure isatique dans l'acide acétique cristallisable est réduit par le zinc ajouté peu à peu, en remuant après chaque addition. Le liquide, d'abord coloré, puis décoloré, est filtré et abandonné pendant vingt-quatre heures. Il se colore peu à peu et l'indigotine se sépare, l'eau mère retenant de l'indigopurpurine. Le rendement des deux matières colorantes est d'environ 50 pour 100 du chlorure isatique ; leur rapport est variable ; généralement l'indigopurpurine domine.

On peut la séparer des eaux mères.

b. Le chlorure isatique est arrosé avec une solution d'acide iodhydrique dans l'acide acétique.

De l'iode précipite ; l'indigo bleu se forme et est purifié par les procédés ordinaires.

II. *Au moyen du diphénylacétylène orthonitré.* — Le précipité cuivreux, encore humide, obtenu avec l'orthonitrophénylacétylène, 1 partie, est délayé dans une solution de 2 p. 25 de ferricyanure et de 0 p. 38 de potasse dans 9 parties d'eau. On abandonne à la température ordinaire jusqu'à disparition de la couleur rougeâtre, ce qui demande environ vingt-quatre heures ; puis le précipité brun verdâtre formé est séparé, lavé, séché et épuisé par le chloroforme, qui abandonne des aiguilles jaune d'or d'orthonitrophénylacétylène. Ce corps finement pulvérisé, délayé dans l'acide sulfurique concentré, se transforme en diisatogène, en se dissolvant, quand on ajoute peu à peu et par gouttes de l'acide sulfurique fumant. La liqueur est filtrée sur du coton de verre et est reçue goutte à goutte dans de l'alcool, ce qui détermine la séparation du diisatogène sous forme d'aiguilles rouges.

Humecté de sulfure d'ammonium, même sans se dissoudre, il se transforme intégralement en indigotine :

$$\underbrace{C^{32}H^8Az^2O^8}_{\text{Diisatogène.}} + 3H^2 = 2H^2O^2 + \underbrace{C^{32}H^{10}Az^2O^4}_{\text{Indigotine.}}.$$

Les autres réducteurs, même un mélange de glucose et d'alcali, agissent de même.

En solution sulfurique, le diisatogène donne, avec le sulfate ferreux, un oxypolymère de l'indigotine, l'*indoïne.*

III. *Au moyen de l'action d'un alcali sur un mélange d'acétone et d'aldéhyde benzoïque orthonitré.* — A une solution d'aldéhyde benzoïque orthonitré dans l'acétone, on ajoute de l'eau jusqu'à production d'un trouble permanent, puis une solution étendue de soude caustique ; le liquide se colore en jaune, en vert, puis finalement des flocons d'indigo bleu précipitent.

On arrive au même résultat en remplaçant, dans cette préparation, l'acétone par de l'acide pyruvique.

Quand l'aldéhyde benzoïque et l'acétone réagissent, on a spécialement du benzylidène-acétone :

$$C^{14}H^6O^2 + C^6H^6O^2 = H^2O^2 + \underbrace{C^{14}H^6.C^6H^4O^2}_{\text{Benzylidène-acétone.}}.$$

Avec l'aldéhyde orthonitré, on a :

$$C^{14}H^5(AzO^4)O^2 + C^6H^6O^2 = H^2O^2 + \underbrace{C^{14}H^5(AzO^4).C^6H^4O^2}_{\text{Benzylidène-acétone orthonitré,}}$$

dont la formation peut être constatée en prenant quelques précautions. On doit

opérer avec de l'acétone pure, dissoudre 1 partie d'aldéhyde nitré dans 7 parties d'acétone étendu de son volume d'eau et verser goutte à goutte, en remuant la solution de soude jusqu'à réaction faiblement alcaline (à ce moment il commence à se former un peu d'indigotine bleue). L'excès d'acétone est chassé par distillation à très basse température.

Il se produit une huile brune qui à l'air devient solide et cristalline. On dissout dans l'éther; on précipite de cette solution quelques impuretés par addition de pétrole léger; on filtre et, par évaporation, les cristaux incolores et volumineux se produisent. Ils sont insolubles dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, l'éther et la ligroïne, et ont pour formule $C^{20}H^{11}AzO^{8}$. Ce composé répond donc à une combinaison pure et simple de l'aldéhyde benzoïque orthonitré et de l'acétone, combinaison effectuée sans élimination d'eau et dédoublable directement en indigotine en présence d'un excès d'alcali. Par ébullition avec l'anhydride acétique (2 parties) $C^{20}H^{11}AzO^{8}$ perd $H^{2}O^{2}$ et donne $C^{20}H^{9}AzO^{6}$, qui cristallise dans l'éther en aiguilles incolores, fusibles à 59 degrés.

Les atomistes donnent à ce produit la formule :

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{array}{l}CH : CH.CO.CH^{3}{}_{(1)}\\ AzO^{2}{}_{(2)}.\end{array}\right.$$

Sa solution alcoolique, additionnée d'une solution de potasse dans l'alcool, devient rouge et ne précipite pas par addition d'eau; après addition d'acide, elle abandonne un précipité brun rouge amorphe.

Le liquide filtré donne alors de l'indigo, soit par ébullition, soit par addition de soude caustique.

Les rendements en indigotine sont meilleurs si l'on prépare d'abord le produit $C^{20}H^{11}AzO^{8}$ et si on le traite en solution aqueuse par un alcali.

La réaction génératrice de l'indigotine est :

$$\underbrace{2(C^{20}H^{11}AzO^{8})}_{\text{Benzylidène-acétone orthonitré.}} = \underbrace{C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4}}_{\text{Indigotine.}} + \underbrace{2C^{4}H^{4}O^{4}}_{\text{Acide acétique.}} + H^{2}O^{2}.$$

Le rendement varie de 66 à 76 pour 100 et même 80 pour 100 de la quantité théorique.

Avec de l'acide pyruvique, on aurait $C^{20}H^{9}AzO^{12}$, qui avec les alcalis donne :

$$2(C^{20}H^{9}AzO^{12}) = \underbrace{C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4}}_{\text{Indigotine.}} + \underbrace{2C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Acide oxalique.}} + 2H^{2}O^{2}.$$

Quand on utilise l'acide pyruvique pour faire de l'indigo, on a d'abord de l'*acide orthonitrocinnamylformique*, $C^{20}H^{7}(AzO^{4})O^{6}$, fusible à 136 degrés.

Cet acide, avec un alcali caustique, donne :

$$2(C^{20}H^{7}.AzO^{4}.O^{6}) = C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4} + 2C^{4}H^{2}O^{8}.$$

IV. *Au moyen de l'acide orthonitrophénylpropiolique.* — L'acide orthonitrophénylpropiolique :

$$\text{Éq... } C^{18}H^{4}(AzO^{4})C^{6}HO^{4},$$

$$\text{At... } C^{6}H^{4}\left\langle\begin{array}{l}AzO^{2}\\ C \vdots C\ COOH,\end{array}\right.$$

par réduction est transformé en indigotine. Cette réduction est accompagnée d'une production de gaz carbonique.

On fait agir en liqueur alcaline : les sulfures, les sulfhydrates de sulfure, le glucose, le xanthogénate de soude. On opère en solution aqueuse ou alcoolique; la réaction commencée à froid est terminée en chauffant.

Avec le glucose, on ajoute peu à peu ce réducteur à la solution alcaline bouillante et le liquide devient bleu; au bout de peu de temps, il dépose de fines aiguilles d'indigotine. Il faut employer une quantité de glucose ou de sucre de lait telle que la réduction soit totale, mais non telle qu'il puisse se former de l'indigo blanc. Théoriquement, l'acide propiolique doit donner 68 pour 100 d'indigo; le rendement est seulement de 40 pour 100.

La réaction est :

$$2(C^{18}H^{5}.AzO^{4}.O^{4}) + H^{2} = C^{2}O^{4} + C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Les procédés suivants de formation de l'indigotine, sans être synthétiques, sont cependant à indiquer :

1° *Oxydation de l'indogène ou indoxyle.* — Cette formation est déterminée, et en rendement théorique, par action d'un oxydant faible, tel que le chlorure ferrique en présence d'acide chlorhydrique. En partant de l'indoxyle, on peut représenter la transformation par l'équation suivante :

$$2\,C^{16}H^{7}AzO^{2} + 2O^{2} = C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4} + 2\,H^{2}O^{2}.$$

(Baumann et Tiemann, *Ber.*, 1879, p. 1192.)

L'indigogène :

$$\text{Éq... } C^{16}H^{7}AzO^{2},$$

$$\text{At... } C^{6}H^{4}\left\langle\begin{array}{l}C(OH)\\ AzH\end{array}\right\rangle CH,$$

peut également être oxydé en solution alcaline par action de l'air. La réaction est la même que dans le cas du chlorure ferrique.

2° *Oxydation ou décomposition pyrogénée de l'indoxylsulfate de potasse.* — Quand on chauffe de l'indoxylsulfate de potasse, il se sublime de l'indigo :

$$2(C^{16}H^{6}AzO^{2}.S^{2}O^{6}.K) + 2\,O^{2} = C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4} + 2S^{2}HKO^{8}.$$

3° *Décomposition par la chaleur de l'acide nitrophényloxyacrylique :*

$$2(C^{18}H^{7}AzO^{10}) = 2\,C^{2}O^{4} + C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4} + 2\,H^{2}O^{2} + 2O^{2}.$$

4° *Oxydation de l'indol par l'ozone* (Nencki, *Ber.*, 1875, p. 722).

5° *Réaction réciproque de l'acide indogénique et de l'acide orthonitrophénylpropiolique en présence de carbonate de soude.* — Ces deux acides sont, en effet, susceptibles de donner de l'indigotine, l'un par oxydation, l'autre par réduction.

Nota. — Dans toutes ces synthèses, on remarquera qu'on fait intervenir un dérivé bisubstitué de la benzine, dérivé monoamidé ou mononitré, du genre ortho. Les réactions ne réussissent pas quand on remplace les composés ortho par leurs isomères méta ou para.

Propriétés de l'indigotine.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

L'indigotine est un corps solide, bleu foncé, avec reflet pourpre; elle prend par le frottement un reflet cuivré très beau. Elle est insipide, inodore, neutre; sa densité est 1,35. Elle est à peu près insoluble dans tous les dissolvants neutres, ou qui n'exercent point sur elle une action chimique, tels que l'eau, les alcools méthylique, éthylique et amylique, la benzine, le pétrole, le chloroforme, l'acétone, l'essence de térébenthine et l'acide acétique cristallisable. Cependant, à chaud, elle se dissout en petite quantité dans le chloroforme et dans l'acide acétique.

Le phénol, l'aniline, la nitrobenzine en dissolvent assez à chaud, pour donner par refroidissement des cristaux d'indigotine.

L'acide sulfurique concentré et froid dissout l'indigotine avec une coloration jaune verdâtre; mais, au bout de quelque temps, il y a action chimique et l'indigotine est convertie en un dérivé sulfoné soluble dans l'eau. La solution sulfurique étendue manifeste, au spectroscope, l'existence d'une bande d'absorption caractéristique placée entre D et d, ombrée de d vers D.

L'indigotine se dissout dans la stéarine fondue et dans la térébenthine chaude en donnant une liqueur bleue.

Par refroidissement, on a des cristaux tabulaires rouge cuivré, et très brillants. On les purifie par lavages à l'alcool et à l'éther.

Par dissolution de l'indigotine dans le pétrole ou dans la paraffine, on a des liqueurs cramoisies, qui abandonnent ensuite des cristaux prismatiques. L'examen spectroscopique de cette solution d'indigo permet d'y constater le même spectre d'absorption que dans l'examen de la vapeur d'indigo (Wartha, *Ber.*, 1871, p. 334).

Elle se volatilise en répandant des vapeurs pourpres, qui se condensent en aiguilles si l'on opère sur une petite quantité; ces vapeurs violettes ressemblent un peu à celles de l'iode et présentent une odeur aromatique agréable, mais on ne peut distiller une quantité notable d'indigotine sans la décomposer. La majeure partie de l'indigotine se trouve alors carbonisée. Quand on opère avec

précaution, on peut cependant obtenir de beaux cristaux prismatiques longs et volumineux appartenant au système rhombique. Il est bon d'opérer dans le vide.

On peut, dans le vide, déterminer la densité de vapeur de l'indigotine, ce qui est très important pour l'établissement de la formule. En opérant à 440 degrés, sous une pression de 60 à 80 millimètres de mercure, elle a été trouvée égale à 9,45 (Somaragua). Le poids moléculaire est donc $C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4}$; car cette formule conduit théoriquement à 9,06.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Les principales propriétés chimiques de l'indigotine sont les suivantes :

Action des réducteurs. — Les agents réducteurs transforment l'indigo bleu en indigo blanc d'abord, puis en différents produits mal connus. Ces produits chauffés avec du zinc en poudre vers le rouge sombre se changent en indol, $C^{16}H^{7}Az$ (MM. Baeyer et Knop).

Sous des influences réductrices plus énergiques encore, telles que celle de l'acide iodhydrique à 275 degrés, l'indigo se change en ammoniaque et *hydrure d'octylène*, $C^{16}H^{18}$ (M. Berthelot). Ce sont là les termes extrêmes de sa réduction.

La décoloration de l'indigo par l'hydrosulfite de soude paraît résulter d'une combinaison des deux corps ; il en est de même de l'action du persulfure d'hydrogène. C'est, en effet, ce qui explique que les substances réductrices, telles que l'hydrogène sulfuré dans le premier cas, l'acide sulfureux dans le second, ramènent la couleur primitive (Schaer).

Un mélange de soude et d'hydrosulfite de soude, agissant à chaud sur l'indigo, fournit un composé $C^{64}H^{22}Az^{4}O^{8}$, qui est peut-être identique avec la flavindine de Laurent. La baryte caustique agit de même.

Action des oxydants. — De même que l'oxindol traité par l'ozone donne de l'indigo, de même l'indigo se décolore sous l'influence de l'ozone. L'ozone agissant sur l'indigo, la réaction présente deux phases : dans la première, les deux tiers de l'indigo sont détruits, et en même temps il se forme de l'eau oxygénée qui réagit ensuite sur le dernier tiers de l'indigo pour le décolorer (Houzeau, P. et A. Thénard).

Une quantité très faible, soit $\frac{1}{1000}$ de quinine, de cinchonine ou de morphine, ralentit beaucoup l'oxydation de l'indigo par le sang ou l'essence de térébenthine.

En solution neutre ou acide, la même action ne se produit pas (Binz, *Ber.*, 1875, p. 37 ; Schaer, *ibid.*, 1875, p. 140).

Le premier terme de l'oxydation de l'indigo par les agents les plus divers est l'isatine, $C^{16}H^{5}AzO^{4}$ (Laurent) :

$$C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4} + O^{4} = 2(C^{16}H^{5}AzO^{4}).$$

Les oxydants employés le plus fréquemment sont l'acide chromique en solution étendue, l'eau chlorée, et l'acide azotique étendu.

Si l'on fait agir le réactif oxydant en solution trop concentrée, les réactions vont plus loin : ainsi, lorsqu'on traite l'indigotine par l'acide nitrique concentré en l'introduisant en poudre dans un mélange bouillant de 1 partie d'acide fumant et d'environ 10 parties d'eau, on obtient par le refroidissement des cristaux d'*acide nitrosalicylique*, $C^{14}H^5(AzO^4)O^6$. Par une ébullition prolongée avec de l'acide nitrique à 1,42 l'indigotine se transforme en acide picrique, $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$.

Les deux acides ainsi formés par oxydation de l'indigo étant plus pauvres en carbone que l'indigo lui-même, il est probable que leur formation est accompagnée de celle d'acide carbonique ou peut-être d'acide oxalique qui serait ensuite décomposé.

M. Fritzsche admet la formation d'un autre produit volatil cristallisable à la température ordinaire, fusible en jaune et soluble dans l'eau qui prend alors une agréable odeur aromatique.

Bouillie avec de l'eau et du peroxyde de plomb, l'indigotine se dissout partiellement en donnant un sel de plomb d'où l'on sépare, après avoir précipité le plomb par l'hydrogène sulfuré, une matière résineuse foncée et une substance cristalline.

Le chlore et le brome n'agissent pas sur l'indigotine sèche ; en présence d'eau, il se forme des dérivés chlorés ou bromés, de l'isatine, de l'acide phénique ou de l'aniline suivant les conditions. Le brome transforme l'indigo en tribromophénol et en tribromaniline (Baumann et Tiemann, *Ber.*, 1879, p. 1098).

Action des alcalis. — La potasse diluée n'attaque pas l'indigo; mais une lessive concentrée, de densité 1,450, le dissout à l'ébullition avec une couleur jaune orangé et il se dépose de petits cristaux jaunes. Le liquide additionné d'eau est jaune brunâtre, puis il dépose immédiatement de l'indigo bleu et conserve en dissolution de l'isatate de potasse. Il y a donc à la fois oxydation d'une partie de l'indigo et réduction d'une autre partie qui, transformée en indigo blanc, régénère de l'indigo bleu par réoxydation au contact de l'air. La formule suivante rend compte de ces réactions :

$$3(C^{32}H^{10}Az^2O^4) + 2(KHO^2) + 2H^2O^2 = \underbrace{2(C^{16}H^6KAzO^6)}_{\text{Isatate de potasse.}} + \underbrace{2C^{32}H^{14}Az^2O^4}_{\text{Indigo blanc.}}$$

Enfin la potasse fondante détruit l'indigo en dégageant de l'hydrogène, et, si l'on dissout dans l'alcool la masse fondue, puis qu'on l'abandonne au contact de l'air, on obtient par évaporation des cristaux d'anthranilate de potasse, d'où l'on peut séparer de l'*acide anthranilique* ou *orthoxybenzamique*, $C^{14}H^7AzO^4$.

La distillation de l'indigo avec la potasse donne de l'*aniline*, $C^{12}H^7Az$.

En chauffant l'indigo avec la potasse à 300 degrés, on obtient de l'acide salicylique (Cahours). Depuis longtemps on connaissait tous ces produits de destruction de l'indigo : ils montraient manifestement que l'indigo rentrait dans

le groupe benzénique, mais ce point ne fut établi synthétiquement que par les remarquables travaux de M. Baeyer.

En présence des alcalis ou des terres alcalines, les substances chimiques avides d'oxygène réduisent l'indigo bleu en indigo blanc par fixation d'hydrogène.

Action de l'acide sulfurique. — L'indigo est soluble dans l'acide sulfurique concentré; il l'est surtout dans l'acide fumant. Il y a alors production de chaleur et formation d'une liqueur bleue (*bleu de Saxe* ou *de composition*), qui renferme de l'*acide sulfindigotique*. La dissolution est complète si l'on chauffe vers 50 degrés. La liqueur peut être étendue d'eau sans précipiter; toutefois, si l'on n'a pas pris un excès d'acide sulfurique, il reste une poudre pourpre, l'*acide sulfophénicique,* insoluble dans les acides étendus et soluble dans l'eau pure.

Les analyses de M. Dumas assignent à ces deux acides les formules élémentaires suivantes :

Acide sulfindigotique.........	$C^{16}H^5AzO^2.S^2O^6$.
— sulfophénicique.........	$C^{32}H^{10}Az^2O^4.S^2O^6$.

Berzélius admet l'existence d'un troisième acide non analysé, l'*acide hyposulfindigotique*.

Acide sulfindigotique ou acide sulfindylique-cérulo-sulfurique.

$$C^{16}H^5AzO^2.S^2O^6.$$

L'indigo est complètement soluble dans 6 parties d'acide fumant et dans 15 parties d'acide monohydraté; la solution s'obtient dans l'acide monohydraté en faisant intervenir la chaleur.

Préparation. — On étend la solution sulfurique d'indigo de 30 à 50 fois son volume d'eau, et l'on sépare par le filtre l'acide sulfophénicique. La liqueur contient deux acides : l'acide sulfindigotique et l'acide hyposulfindigotique. Berzelius indique le procédé de séparation suivant : on met la liqueur aqueuse en digestion à une douce chaleur avec de la laine ou de la flanelle, préalablement lavée au savon, au carbonate de soude et à l'eau. Cette laine s'empare des deux acides dérivés de l'indigo et laisse libre l'acide sulfurique dont on se débarrasse par de simples lavages.

La laine teinte est traitée par une solution très étendue de carbonate d'ammoniaque : elle s'y décolore et la liqueur devient bleu foncé. On évapore alors à 50 degrés, l'on reprend le résidu par de l'alcool à 0,83 qui s'empare de l'hyposulfindigotate d'ammoniaque sans dissoudre le sulfindigotate.

On traite le résidu, qui est du sulfindigotate d'ammoniaque, par une solution d'acétate de plomb. Le sulfindigotate de plomb précipité est séparé et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le liquide jaune ou presque incolore obtenu est

évaporé à 50 degrés et laisse l'acide sulfindigotique comme résidu. Ce résidu est amorphe et bleu.

Propriétés. — Cet acide, fort soluble dans l'eau et l'alcool, attire l'humidité atmosphérique; sa saveur est acide et astringente, l'odeur en est agréable.

La chaleur le décompose en : gaz sulfureux, sulfite d'ammoniaque, eau, huile volatile et charbon; une petite quantité d'indigotine échappe cependant à la destruction, car le sulfite sublimé bleuit par dissolution dans l'eau. L'hydrogène sulfuré chauffé à 50 degrés avec une solution d'acide sulfindigotique la décolore et dépose du soufre. Cette liqueur évaporée dans le vide, au-dessus de potasse caustique, donne un résidu visqueux, jaune, qui bleuit à l'air. Les produits décolorés sont des combinaisons d'indigo blanc et d'acide sulfurique.

Le charbon fixe l'indigo sulfurique.

Les *sulfindigotates* ont pour [formule générale $C^{16}H^4MAzO^2.S^2O^6$, ou peut-être une formule double. Ils sont solides, ils offrent un reflet cuivré et leur solution est bleue.

Les sels alcalins sont peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans les solutions de sels alcalins; ils sont décolorables par les réducteurs, et ils reprennent leur teinte bleue sous l'influence de l'oxygène de l'air.

Sulfindigotate de potassium, $C^{16}H^4KAzO^2.S^2O^6$. — Ce sel a été obtenu, par Berzelius, en traitant par le carbonate de potasse de la laine teinte en bleu par l'indigo sulfurique. On évapore la solution, on traite le résidu par l'alcool qui sépare l'hyposulfindigotate, on décompose l'excès de carbonate de potasse par l'acide acétique et on lave à l'alcool pour enlever l'acétate.

Suivant M. Dumas, on prend de l'indigo sulfurique dont on commence par précipiter l'acide sulfophénicique qu'on sépare par le filtre. On sature la liqueur par de l'acétate de potasse. Le précipité bleu qui se forme est jeté sur un filtre, lavé à l'acétate de potasse, puis à l'alcool.

C'est un sel soluble dans 140 parties d'eau froide, bien plus soluble dans l'eau chaude, dont il se sépare par refroidissement; sec, il présente un reflet cuivré.

Chauffé en vase clos avec l'eau de chaux, il devient vert, puis pourpre. Il constitue les différents produits connus dans le commerce sous les noms de : indigo précipité, indigo soluble, bleu solide, carmin d'indigo.

Sulfindigotate de soude, $C^{16}H^4NaAzO^2.S^2O^6$. — Il ressemble au sel de potasse, mais est plus soluble dans les dissolutions salines.

Sulfindigotate d'ammoniaque, $C^{16}H^4.AzH^4.AzO^2.S^2O^6$. — Sel bien plus soluble que celui de potasse.

Sulfindigotate de baryte, $C^{16}H^4BaAzO^2.S^2O^6$. — On fait réagir des solutions chaudes et concentrées de sulfindigotate de potasse et de chlorure de baryum.

Il précipite sous forme de gelée, par le refroidissement des liqueurs.

Sulfindigotate de chaux. — Flocons bleus solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Sulfindigotate de magnésie. — Sel soluble dans l'eau, non précipitable par un excès de sulfate de magnésie.

Sulfindigotate d'alumine. — Sel très soluble dans l'eau. Un sous-sel bleu, dont la couleur fonce par dessiccation, s'obtient en ajoutant de l'ammoniaque à un mélange de sulfate d'alumine et de sulfindigotate alcalin.

Sulfindigotate de plomb. — Flocons bleu foncé, légèrement solubles dans l'eau. Il se forme lorsqu'on mélange l'acétate de plomb et le sulfindigotate de potasse.

Le sous-acétate donne un précipité bleu clair, dont la couleur fonce davantage par la dessiccation.

ACIDE SULFOPURPURIQUE, OU SULFOPHÉNICIQUE

$C^{32}H^{10}Az^2O^4.S^2O^6$.

SYN. : *Phénicine, Pourpre d'indigo.*

Il se forme lorsque l'acide sulfurique agit incomplètement sur l'indigo, et peut être considéré comme le premier terme de l'action de l'acide sulfurique. Si le contact de l'acide et de l'indigo est prolongé, il se détruit pour donner de l'acide sulfindigotique. La concentration de l'acide qui agit sur l'indigo a une grande importance lorsqu'on veut obtenir de l'acide sulfopurpurique, car, d'après M. Cam. Kœchlin, l'acide fumant ne donne point d'acide purpurique.

Préparation. — On traite 1 partie d'indigo par au moins 20 parties d'acide à 66 degrés. De temps à autre, on verse une goutte de ce liquide dans beaucoup d'eau. Lorsque cette goutte s'y dissout complètement en donnant une teinte violette, on se hâte de verser le produit dans 40 à 50 parties d'eau, car un contact plus prolongé donnerait de l'acide sulfindigotique.

On peut chauffer l'acide et l'indigo vers 40 degrés et verser immédiatement dans l'eau.

Lorsqu'on a fait le mélange avec l'eau, l'acide sulfopurpurique précipite en flocons rouges qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'acide chlorhydrique très étendu.

Ce produit n'est pas absolument pur, il retient un peu d'acide sulfindigotique. On peut l'en séparer en utilisant les différences de solubilité du sulfindigotate et sulfopurpurate de potasse.

Propriétés. — Cet acide se dissout en donnant une couleur bleue semblable à celle de l'acide sulfindigotique, mais, par saturation avec les alcalis, au contact de l'acétate de potasse ou d'autres sels, il donne un précipité floconneux pourpre.

Les sels alcalins sont rouges lorsqu'ils sont secs, et bleus en solution.

Cet acide précipite par les sels de chaux, d'alumine, de fer, d'étain et de cuivre.

Il se décolore au contact des réducteurs et se recolore à l'air; chauffé à 200 degrés, il commence à s'altérer. A la distillation sèche, il donne un gaz rouge qui se condense en aiguilles cristallines.

L'acide sulfurique concentré, laissé en contact avec les sulfopurpurates, les transforme en sulfindigotates, un excès d'indigo pouvant, avec les derniers sels, produire la réaction inverse.

Sulfopurpurate d'ammoniaque, $C^{32}H^{9}AzH^{4}Az^{2}O^{4}.S^{2}O^{6}$. — Il se prépare en ajoutant du sel ammoniac à de l'acide sulfopurpurique. Chauffé, il dégage de l'acide sulfureux, du sulfite d'ammoniaque et un sublimé cristallin à reflet vert, qui ne devient pas cuivré par le frottement.

Sulfopurpurate de potasse, $C^{32}H^{9}KAz^{2}O^{4}.S^{2}O^{6}+H^{2}O^{2}$. — On dissout l'acide sulfopurpurique et on ajoute de l'acétate de potasse. Il se précipite des flocons pourpres qu'on lave d'abord avec une dissolution d'acétate de potasse, puis à l'alcool. — Il est soluble dans 100 parties d'eau et a laissé, par la calcination, 21,4 de sulfate de potasse (Dumas). Le calcul exige 21,8 pour 100.

Sulfopurpurate de soude. — Il s'obtient comme le sel de potasse.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'INDIGO

DIBROMINDIGO.

Éq... $C^{32}H^{8}Br^{2}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{16}H^{8}Br^{2}Az^{2}O^{2}$.

Préparation. — On traite la bromisatine à l'ébullition par du perchlorure de phosphore et 8 à 10 fois son poids d'oxychlorure. Après refroidissement, on verse la liqueur dans une solution à 5 pour 100 d'acide iodhydrique dans l'acide acétique cristallisable; puis on ajoute une solution aqueuse d'acide sulfureux. L'indigo bromé précipite.

Propriétés. — Flocons bleus, insolubles dans les dissolvants neutres et dans l'acide acétique, solubles dans l'acide sulfurique en donnant, à froid, une liqueur verte qui, à chaud, devient d'un beau bleu par formation d'acide sulfoné.

DINITRO-INDIGO.

Éq... $C^{32}H^{8}(AzO^{4})^{2}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{16}H^{8}(AzO^{2})^{2}Az^{2}O^{2}$.

Préparation. — On le prépare avec la nitroïsatine, en suivant un procédé comparable à celui utilisé dans la préparation de la dibromo-indigotine.

Propriétés. — Poudre rouge-cerise foncé, soluble dans la nitrobenzine et le phénol, détonant par la chaleur.

En solution dans la nitrobenzine, la dinitro-indigotine présente, au spectroscope, une large bande jaune, nettement limitée vers le rouge.

La solution sulfurique froide est violette; elle présente une raie rouge et une raie jaune, l'une et l'autre peu marquées.

Les réducteurs donnent du diamido-indigo.

DIAMIDO-INDIGO.

Éq... $C^{32}H^{8}(AzH^{2})^{2}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{16}H^{8}(AzH^{2})^{2}Az^{2}O^{2}$.

Formation. — On ajoute de la poudre de zinc à la dinitro-indigotine délayée dans de l'acide acétique. Il se forme du diamido-indigo blanc qui, au contact de l'air, se colore en bleu.

Préparation. — Après formation, on précipite par la soude; on purifie par dissolution dans l'acide chlorhydrique et on reprécipite par addition d'azotate de soude.

Propriétés. — Flocons bleu foncé, solubles dans l'acide acétique concentré et à peine solubles dans les dissolvants neutres. Ce corps a le même spectre d'absorption que l'indigo nitré. Il est soluble dans les acides étendus, et est précipité de ces solutions par l'acide chlorhydrique concentré.

L'azotate de soude le colore en rouge (Baeyer).

Emploi industriel de l'indigo.

L'indigo, pour être employé, doit être broyé finement; on obtient facilement ce résultat en effectuant le broyage à l'eau, ce qui donne, sans perte, une poudre impalpable. On opère à sec dans le cas de la préparation du carmin d'indigo.

Ce broyage peut être fait soit à la main, soit mécaniquement. On prend, dans le premier cas, une bassine de cuivre dans laquelle on place une certaine quantité d'indigo, avec environ 1 fois 1/2 son poids d'eau et plusieurs boulets de fonte. La bassine est disposée de façon à pouvoir être animée d'un mouvement d'oscillation circulaire qui détermine la pulvérisation de l'indigo sous les déplacements des boulets.

Les appareils mécaniques donnent à meilleur compte de l'indigo pulvérisé et sont toujours employés lorsqu'il y a lieu de pulvériser en grand.

Pour teindre à l'indigo, deux procédés peuvent être suivis : soit la méthode par réduction, soit la solution de l'indigo dans l'acide sulfurique concentré.

Méthode par réduction. — On transforme l'indigo bleu en indigo blanc par une réduction en présence d'alcali. Les fibres des étoffes sont alors pénétrées, et l'indigo blanc, s'oxydant ultérieurement, donne de l'indigotine intimement fixée jusque dans les pores des fibres.

On peut immerger le tissu dans un bain d'indigo blanc, l'en retirer et l'exposer à l'air où il s'oxyde.

La dissolution peut servir à imprimer ou être appliquée au pinceau.

L'indigo blanc est précipité sous forme de pâte avec un oxyde métallique qui en empêche la réoxydation rapide, il est appliqué sur les parties de l'étoffe qui doivent être teintes, et l'oxyde enlevé par un alcali. On utilise à cet effet le protoxyde d'étain.

On peut aussi faire toutes les opérations en présence de l'étoffe, réduction et réoxydation; on arrive ainsi à dissoudre et réoxyder l'indigotine aux endroits mêmes où elle avait été déposée.

La transformation de l'indigo bleu en indigo blanc et la réoxydation successive sont qualifiées opérations de la *cuve*.

On distingue plusieurs espèces de cuves, suivant la fabrication à laquelle elles sont destinées; il y a des cuves à froid et des cuves à chaud.

Parmi les cuves à froid, la *cuve à la couperose* est la plus usitée. On l'utilise principalement pour teindre les étoffes de coton, chanvre, lin et dans les fabriques d'indienne.

Cette méthode consiste à soumettre l'indigo bleu à un mélange de sulfate ferreux, de chaux caustique et d'eau.

Les proportions généralement employées sont les suivantes :

Indigo	1 p. à 2 p.
Sulfate ferreux cristallisé	3 p. à 5,5.
Chaux vive (éteinte au moment du mélange).	3 p. à 6,5.

Pour une cuve destinée à être précipitée pour l'impression, on peut s'arrêter à la formule suivante :

Indigo	1 p.
Sulfate ferreux	2 p.
Chaux vive	3 p.

En règle générale, les indigos de bonne qualité exigent un peu plus de sel ferreux et de chaux; il y a lieu aussi de forcer la proportion de couperose si elle est partiellement peroxydée, cas dans lequel elle présente une teinte ocreuse.

On doit avoir soin de rejeter les couperoses qui contiennent du cuivre, car, loin de réduire l'indigo, les sels de cuivre réoxydent l'indigo blanc. Lorsque la cuve marche bien, le bain présente la teinte de la bière et l'on remarque à la surface des plaques cuivrées; s'il manque de la chaux, il est noirâtre; s'il manque de la couperose, il présente une teinte verdâtre.

Le liquide de la cuve contient l'indigotine réduite, le corps qualifié de gluten, un peu de rouge et de brun d'indigo. Dans le dépôt reste le brun

d'indigo uni à la chaux, le rouge, des traces de gluten et d'indigotine, du sulfate de chaux et d'autres matières minérales variables avec l'indigo utilisé dans l'expérience.

La *cuve à l'orpiment* se compose avec du sulfure d'arsenic et de la potasse caustique. L'arsénite et le sulfarsénite de potasse réduisent l'indigo bleu en passant à l'état d'arséniate de potasse et probablement d'hyposulfite.

Cette cuve peut être employée dans l'impression des toiles et non dans la teinture proprement dite.

La *cuve à l'oxyde d'étain* consiste à réduire l'indigo avec une dissolution alcaline de protoxyde d'étain. Le bain mélangé à une dissolution acide de chlorure d'étain, de façon à neutraliser l'alcali, précipite de l'indigo blanc. C'est avec le précipité qu'on imprime.

La *cuve au pastel* est en usage dans la teinture des laines en poil; c'est la cuve à chaud la plus généralement employée.

Le pastel, avant l'introduction de l'indigo, était employé pour la matière colorante elle-même, tandis que, dans la cuve dont il est question ici, il sert à déterminer une fermentation dont l'effet est de réduire l'indigo. Le pastel remplace donc le sel ferreux et l'alcali de la cuve à couperose. Mais, comme la fermentation peut devenir trop active ou marcher trop lentement, on y remédie, dans le premier cas, en ajoutant de la chaux, dans le second, en ajoutant du son.

On peut donner à la cuve au pastel la composition suivante, la cuve ayant 2 mètres à $2^m,50$ de diamètre et 3 mètres de profondeur :

Pastel en boule............	100 kil.
Eau bouillante :	on emplit la cuve.
Garance..................	10 kil.
Son......................	3 à 4 kil.
Chaux vive récemment éteinte.	4 kil.

La cuve au pastel peut être montée d'une façon un peu différente. On ajoute alors de la potasse; on fait passer dans la cuve un serpentin à eau chaude qui porte la température à 95 degrés environ.

Les proportions employées sont les suivantes :

Pastel...................	200 kil.
Eau......................	8000 kil.

Au bout de quelques heures, on ajoute :

Indigo..................	6 kil.
Garance.................	8 kil.
Son.....................	2 kil.
Chaux...................	4 kil.
Potasse.................	2 kil.

Si la fermentation doit être modérée, on ajoute de la chaux; puis, lorsqu'on constate tous les signes d'une bonne réduction, on ajoute encore :

Indigo..................	6 kil.
Garance.................	1 kil.

On maintient la température à 40 ou 50 degrés et, chaque soir, on ajoute 1kg,500 de garance et, tous les trois jours, 6 kilogrammes d'indigo.

La cuve peut rester montée plusieurs mois.

Il est difficile de se rendre compte d'une manière satisfaisante du rôle de la garance et du son dans la cuve au pastel. Il est probable que les parties amylacées ou gommeuses, ainsi que la pectine, contenues dans ces substances, se transforment d'abord en acide lactique, puis en acide butyrique, et que c'est le dégagement d'hydrogène qui se produit alors qui amène la réduction. Du reste, on a proposé, en 1865, de réduire l'indigo par la pectine et l'acide pectique en présence de la soude (Leuchs, *Polyt. Notizb.*, 1865, p. 277), en admettant que les produits pectiques de la garance jouaient un rôle analogue pendant la réduction.

A la cuve, le pastel éprouve une véritable fermentation putride, car il donne lieu à un dégagement d'ammoniaque qui maintient l'indigo réduit en dissolution. Les deux espèces de fermentation semblent nécessaires pour que la cuve donne de bons résultats. Le pastel réduisant l'indigo et la fermentation acide du son et de la garance contre-balançant celle du pastel empêcheraient la destruction d'une partie de l'indigo.

La *cuve d'Inde*, fort en usage à Elbeuf et à Louviers, est une cuve à chaud.

On la monte comme il suit : 8 kilogrammes d'indigo, 12 kilogrammes de potasse, 3kg,500 de son et 3kg,500 de garance sont maintenus à la cuve à une température de 30 à 40 degrés.

L'entretien se fait par des additions successives d'alcali, de garance et d'indigo.

Ces cuves sont faciles à diriger, mais ne peuvent guère servir plus de trente jours.

La *cuve allemande* est préférable à la cuve d'Inde. L'eau de la cuve est à 95 degrés, on y verse 20 seaux de son, 5kg,500 d'indigo, 2kg,200 de chaux vive récemment éteinte et 11 kilogrammes de soude carbonatée. On maintient la température à 40 ou 50 degrés et la fermentation s'établit au bout d'une demi-journée.

On entretient la cuve par des additions successives d'indigo, de soude et de chaux.

Cette cuve peut fonctionner deux ans.

La *cuve à l'urine* est employée dans un certain nombre de localités pour teindre la laine, l'urine fournissant à la fois les principes réducteurs et l'ammoniaque qui dissout l'indigotine blanche.

La *cuve au sucre* de Fritzsche peut être employée dans les laboratoires pour obtenir de l'indigotine pure cristallisée. Les substances utilisées sont le glucose, la soude ou la potasse et l'alcool.

En effet, lorsqu'on ajoute de l'indigo à une solution alcoolique et chaude de potasse ou de soude, puis une solution alcoolique et chaude de glucose, l'indigo est réduit, l'on obtient une solution rouge qui attire l'oxygène de l'air et dépose de l'indigo cristallin. Lorsque l'oxydation est terminée, on sépare les cristaux d'indigo.

Les quantités de substances à mettre en présence sont les suivantes : indigo

pulvérisé, 125 grammes; alcool bouillant à 75 degrés centigrades, 5 litres environ; solution alcoolique très concentrée de soude, 200 centimètres cubes, puis alcool pour remplir le flacon. Le liquide clair est décanté après réaction et, abandonné à l'air, il donne environ 60 grammes d'indigotine cristallisée. On peut purifier le produit par lavage à l'alcool et à l'eau bouillante.

Cette méthode constitue un procédé de préparation de l'indigotine pure.

Emploi des dérivés sulfuriques de l'indigo. — On peut utiliser aussi les solutions d'indigo dans l'acide sulfurique. Autrefois, on employait uniquement ce produit, mais le degré de l'acide était variable (acide à 66 degrés, acide fumant, mélange d'acide fumant et d'acide à 66 degrés), les produits dissous différents et, comme conséquence, les teintes étaient loin d'être les mêmes.

Aussi a-t-on tenté de régulariser la préparation de l'indigo sulfurique en la ramenant à quelques formules uniformes. Persoz a donné la suivante :

Indigo finement pulvérisé, 1 kilogramme; acide fumant, 1 kilogramme; acide à 66 degrés, 1 kilogramme. Laissez en contact quarante-huit heures, et chauffez au bain-marie jusqu'à dissolution complète.

Sans parler des autres formules, nous nous contenterons de dire que ces solutions sulfuriques d'indigo sont remplacées aujourd'hui par une préparation qualifiée de carmin d'indigo, indigo soluble, céruléine, céruléo-sulfate d'indigo précipité. Ce produit est un sulfo-indigotate ou sulfopurpurate alcalin. On le prépare en prenant 1 partie d'indigo qu'on dissout dans 4 parties d'acide sulfurique fumant, on étend de 60 fois le poids d'eau et on neutralise par du carbonate de soude. Le sulfo-indigotate précipite, on le recueille et on le lave. M. Watson remplace la soude carbonatée par du sel marin; on chauffe, en agitant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz chlorhydrique.

La préparation d'un autre produit qu'on rencontre beaucoup dans le commerce, le bleu Boilley, mérite d'être indiquée : on fond 10 à 20 parties de bisulfate de soude sec et on ajoute, en plusieurs fois, 1 partie d'indigo. On chauffe jusqu'à ce qu'une petite quantité du produit, prise comme essai, soit complètement soluble dans l'eau. La masse refroidie est alors reprise par l'eau et la solution précipitée par le chlorure de sodium.

ISOMÈRES ET POLYMÈRES DE L'INDIGOTINE.

INDIGOPURPURINE.

Formation. — Elle est formée en même temps que l'indigotine :

1° Dans la réduction du chlorure isatique (Baeyer et Emmerling);

2° Quand on dédouble l'indican dans le vide en présence de l'acide chlorhydrique, ou d'un oxydant tel que le chlorure ferrique (Schunck et Rœmer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1879, p. 2311).

Elle est peut-être identique avec la matière colorante de l'urine nommée urrhodine.

Préparation. — On peut la préparer en combinant l'indoxyle et l'isatine, réaction effectuée quand on ajoute du carbonate de soude à la solution alcoolique de deux corps. On a alors uniquement de l'indigopurpurine (Baeyer, *Ber.*, 1881, p. 1741) :

$$C^{16}H^{7}AzO^{2} + C^{16}H^{5}AzO^{4} = H^{2}O^{2} + C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4}.$$

Propriétés. — Aiguilles brunes à éclat métallique, plus facilement sublimables que l'indigotine. L'indigopurpurine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, qu'elle colore en rouge foncé, soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, les acides sulfurique et acétique. La solution acétique précipite par addition d'eau.

L'indigopurpurine s'oxyde moins facilement que l'indigotine, et possède un spectre d'absorption caractéristique, absolument différent de celui de l'indigotine.

Indigopurpurine bromée.

Elle est isomère de l'indigo bromé et se produit en même temps que lui par action du perchlorure de phosphore sur la bromisatine et des réducteurs sur le produit formé (Baeyer).

On l'obtient encore en traitant la bromisatine par l'indoxyle (Baeyer).

Corps en longues aiguilles rouges qui se séparent de la solution éthérée ou alcoolique et présentent les mêmes caractères chimiques et optiques que l'indigopurpurine.

INDIRUBINE.

Cet isomère se forme par action d'une solution alcoolique de potasse sur un mélange, en proportions moléculaires, d'indogène et d'isatine :

$$C^{16}H^{7}AzO^{4} + C^{16}H^{5}AzO^{2} = H^{2}O^{2} + C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4}.$$

Aiguilles brun rouge, à éclat métallique.

Constitution de l'indigo.

On a cherché à établir la formule de constitution de l'indigo en prenant comme point de départ l'orthonitrodiphényldiacétylène, auquel les atomistes attribuent la formule graphique :

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} C \equiv C - C \equiv C \\ AzO^{2} \qquad\qquad AzO^{2} \end{matrix}\right\rangle C^{6}H^{4}.$$

Ce composé résulte de l'action oxydante du ferricyanure de potassium sur la combinaison cuivreuse de l'orthophénylacétylène, $C^6H^4<\begin{smallmatrix}C \equiv CH \\ AzO^2\end{smallmatrix}$.

L'acide sulfurique fumant, ajouté goutte à goutte au composé nitré, le convertit en un corps isomère, le diisatogène, qui étant lui-même converti intégralement à froid par les réducteurs en indigo, permet de supposer à l'indigo bleu la formule :

$$\begin{array}{c} O\text{———————}O \\ C^6H^4 < \begin{array}{c} C - CH - CH - C \\ \diagdown\diagup \quad\quad \diagdown\diagup \\ Az \quad\quad\quad Az \end{array} > C^6H^4, \end{array}$$

et à l'indigo blanc :

$$\begin{array}{c} OH \quad\quad\quad\quad\quad OH \\ C^6H^4 < \begin{array}{c} C - CH - CH - C \\ \diagdown\diagup \quad\quad \diagdown\diagup \\ Az \quad\quad\quad Az \end{array} > C^6H^4. \end{array}$$

(Baeyer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1881, p. 50.)

Cette formule théorique est due à Baeyer, mais ce chimiste a modifié la formule qu'il considère comme devant être attribuée à l'éther isatogénique, et la formule du diisatogène devant être :

$$C^6H^4 < \begin{array}{c} CO - C - C - CO \\ \diagup\diagdown \;\; \diagup\diagdown \\ AzO \quad AzO \end{array} > C^6H^4$$

(Baeyer, *Ber.*, 1882, p. 775), il en résulte que la formule de l'indigo doit être modifiée et peut être

$$\begin{array}{llll} C^6H^4 - CO & & CO - C^6H^4 \\ \;\;| \quad\quad\;\; | & & \;\;| \\ AzH - C & = & C \; - AzH. \end{array}$$

INDINE.

Laurent a donné le nom d'indine (*Ann. de chim. et de phys.* [3], t. III, p. 471) à un corps qui présente la même composition élémentaire que l'indigotine bleue. Il le considère comme un produit de condensation de l'indigotine.

Formation. — 1° En chauffant l'isatane ou l'isathyde :

$$\underbrace{C^{32}H^{12}Az^2O^6}_{\text{Isatane.}} = \underbrace{C^{32}H^{10}Az^2O^4}_{\text{Indine.}} - H^2O^2;$$

$$\underbrace{2(C^{32}H^{12}Az^2O^8)}_{\text{Isathyde.}} = \underbrace{C^{32}H^{15}Az^2O^4}_{\text{Indine.}} + \underbrace{2(C^{16}H^5AzO^4)}_{\text{Isatine.}} + 2H^2O^2;$$

2° En traitant l'isathyde par une solution de potasse alcoolique :

$$\underbrace{2(C^{32}H^{12}Az^2O^8)}_{\text{Isathyde.}} + 3KHO^2 = \underbrace{C^{32}H^9KAz^2O^4}_{\substack{\text{Indine potassée} \\ \text{ou indinate de potasse.}}} + \underbrace{2(C^{16}H^6KAzO^6)}_{\substack{\text{Isatate} \\ \text{de potasse.}}} + 3H^2O^2;$$

3° Par l'ébullition prolongée d'une solution de dioxindol avec de la glycérine. L'addition de glycérine a pour but d'élever le point d'ébullition au-dessus de 100 degrés. Il n'est point certain que les indines obtenues par ces différentes méthodes soient identiques.

Préparation. — On traite l'isathyde bisulfurée, triturée avec un peu d'eau de façon à former un mélange pâteux, par de la potasse en solution concentrée. On triture, le mélange rougit; il est alors additionné d'alcool jusqu'à formation d'une teinte rose foncé. On augmente la quantité d'alcool, on filtre et on lave d'abord à l'alcool et finalement à l'eau.

On reprend le résidu par une solution concentrée et tiède de potasse, ce qui produit, au bout de quelque temps, des cristaux noirs d'indinate de potasse. Ces cristaux sont séparés, lavés à l'alcool, à l'eau et, en dernier lieu, à l'acide chlorhydrique dilué, qui régénère l'indine sous forme d'une poudre amorphe rouge, qu'on relave à l'eau pour enlever l'acide chlorhydrique. On peut aussi dissoudre l'indine potassée dans l'alcool absolu bouillant et faire la décomposition par de l'acide chlorhydrique; on obtient alors par refroidissement l'indine en cristaux microscopiques constitués par de fines aiguilles.

Propriétés. — C'est une matière rose foncé, insoluble dans l'eau et à peine soluble dans l'éther ou l'alcool bouillant.

Elle est décomposable par la chaleur en donnant d'abord des aiguilles cristallines, puis un résidu charbonneux.

Une solution alcoolique et bouillante de potasse la convertit en hydrindine ou fluorindine, corps probablement identiques avec ceux obtenus en oxydant au contact de l'air une solution alcaline d'indigo blanc chauffée à 180 degrés avec de l'hydrosulfite de soude, et par hydratation subséquente, sous l'influence d'un alcalin bouillant, du produit rouge de l'oxydation (Schutzenberger).

Elle est soluble sans altération en rouge dans l'acide sulfurique et précipite par addition d'eau.

L'acide nitrique et le brome donnent des produits de substitution.

L'*indine potassée*, $C^{32}H^{9}KAz^{2}O^{4}$ ou $C^{32}H^{9}KAz^{2}O^{4}.H^{2}O^{2}$, s'obtient comme il a été dit plus haut (préparation de l'indine). Elle est déliquescente et se dissocie, au contact de l'eau, en potasse et indine.

En partant des isathydes chlorées, on obtient les indines chlorées.

Dichlorindine, $C^{32}H^{8}Cl^{2}Az^{2}O^{4}$ (Erdmann, *Jour. für prakt. Chem.*, XXII, p. 264). — On chauffe la chlorisathyde à 200 degrés; on traite par l'alcool bouillant, qui laisse la dichlorindine :

$$\underbrace{2(C^{32}H^{10}Cl^{2}Az^{2}O^{8})}_{\text{Chlorisathyde.}} = \underbrace{C^{32}H^{8}Cl^{2}Az^{2}O^{4}}_{\text{Dichlorindine.}} + \underbrace{2(C^{16}H^{4}ClAzO^{4})}_{\text{Chlorisatine.}} + 2\,H^{2}O^{2}.$$

Poudre jaune, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide chlorhydrique.

Tétrachlorindine, $C^{32}H^{6}Cl^{4}Az^{2}O^{4}$. — On chauffe à 200 degrés l'isathyde tétrachlorée.

Bibromindine, $C^{32}H^{8}Br^{2}Az^{2}O^{4}$. — Elle s'obtient : 1° en traitant l'indine par le brome, sous forme d'une poudre noir violacé ; ou 2° en chauffant la bibromisathyde vers 220 degrés, et en traitant par l'alcool bouillant, qui laisse la bibromindine comme résidu insoluble; ou encore 3° en faisant agir le brome sur la bisulfisathyde (voy. Laurent, *Ann. de ch. et de phys.* [3], t. III, p. 371; Erdmann, *Jour. für prakt. Chem.*, t. XXII, p. 265).

Indine nitrée, $C^{32}H^{8}(AzO^{4})^{2}Az^{2}O^{4}$. — L'indine nitrée se forme par action de l'acide nitrique bouillant sur l'indine.

Poudre d'un rouge violet très vif (Laurent, *Ann. de ch. et de phys.* [3], t. III, p. 478).

DÉRIVÉS DE L'INDINE

Hydrindine.

Éq... $C^{64}H^{22}Az^{4}O^{8}.H^{2}O^{2}$.
At... $C^{32}H^{22}Az^{4}O^{4}.H^{2}O$.

L'hydrindine a été découverte par Laurent (*Ann. de ch. et de phys.* [3], t. III, p. 475). Il y aurait entre l'indine et l'hydrindine les mêmes rapports qu'entre l'indigo blanc et l'indigotine.

Préparation. — L'hydrindine se forme quand on chauffe une solution alcoolique de potasse et de l'indine; la liqueur devient jaune et dépose des cristaux d'hydrindine par le refroidissement. Elle se forme encore quand on traite l'isathyde par la potasse et l'alcool; on a une solution rose qui, additionnée d'acide chlorhydrique et évaporée, devient jaune et dépose par le refroidissement de l'isatine et de l'hydrindine; du mélange on sépare l'isatine par l'alcool bouillant. Le sulfisathyde en solution dans la potasse à une douce chaleur donne des cristaux jaunes d'hydrindate de potasse, qui perdent toute leur potasse par un lavage prolongé à l'eau.

Propriétés. — L'hydrindine est une poudre blanche ou blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau, et un peu soluble dans l'alcool bouillant qui, par refroidissement, l'abandonne en fines aiguilles à base hexagone. Vers 300 degrés, elle commence à fondre et se convertit partiellement en indine; l'acide sulfurique la dissout sans altération; l'acide azotique donne de la nitrindine violette.

Dans l'hydrindine, 1 H peut être remplacé par 1 équivalent d'un métal monovalent; on a vu, à propos de la préparation, la combinaison potassique; la formule semble être $C^{64}H^{21}KAz^{4}O^{10}.3H^{2}O^{2}$, mais elle n'est point certaine.

Les composés sulfuriques ou sulfonés, qu'on a rapprochés de l'indine et de l'hydrindine, paraissent se rattacher plus justement à l'indol et à l'oxmidol.

ISATINE.

Éq... $C^{16}H^5AzO^4$.
At... $C^8H^5AzO^2$.

Formation. — Ce corps, découvert en 1841, presque simultanément, par MM. Erdmann et Laurent, se produit : 1° par oxydation de l'indigo bleu sous l'influence de l'acide nitrique ou de l'acide chromique :

$$C^{32}H^{10}Az^2O^4 + O^4 = 2C^{16}H^5AzO^4.$$

On ajoute, jusqu'à décoloration, de l'acide nitrique à de l'eau bouillante tenant de l'indigo en suspension. L'isatine cristallise par refroidissement;

2° Par dédoublement du trioxindol ou acide isatique:

$$C^{16}H^7AzO^6 = C^{16}H^5AzO^4 + H^2O^2 ;$$

3° Avec l'acide isatique ou acide orthophényloxyglycolamique, ou acide orthamidophénylglyoxylique, $C^{16}H^2(H^2O^2)(AzH^3)(O^4)$, dont il constitue un anhydride (Claisen et Shadwell) :

$$C^{16}H^2(H^2O^2)(AzH^3)(O^4) - H^2O^2 = C^{16}H^5AzO^4 ;$$

4° Par ébullition de l'acide orthonitrophénylpropiolique avec la potasse aqueuse. Cet acide, bouilli avec de l'eau, donne de l'acide carbonique et du phénylacétylène orthonitré :

$$C^{12}H^4(AzO^4)C^6HO^4 = C^2O^4 + C^{12}H^4(AzO^4)C^4H.$$

Avec les autres alcalis on a la même réaction; mais le phénylacétylène orthonitré éprouve une transposition moléculaire qui le convertit en son isomère, l'*isatine*.

En formule atomique, on a :

$$\underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C \vdots CH_{(1)} \\ AzO^2_{(2)}\end{matrix}\right.}_{\text{Phénylacétylene orthonitré.}} = \underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO_{(1)} \\ AzH_{(2)}\end{matrix}\right\rangle CO.}_{\text{Isatine.}}$$

Préparation. — M. Laurent prescrit de préparer l'isatine en opérant comme il suit :

On réduit en poudre 1 kilogramme d'indigo du commerce, de bonne qualité; et on le met dans une grande capsule de porcelaine, de manière à former une bouillie très liquide. La capsule étant placée sur un feu modéré, on y verse peu à peu de l'acide azotique, en agitant de temps en temps. Il se produit une vive effervescence; on continue d'ajouter de l'acide azotique et de faire bouillir

jusqu'à disparition de la couleur bleue. Il faut de 600 à 700 grammes d'acide pour obtenir ce résultat. La liqueur alors colorée en jaune contient de l'isatine mélangée à une grande quantité d'une autre matière brune.

On verse plusieurs litres d'eau dans la capsule, on porte à l'ébullition et on filtre rapidement le liquide bouillant. Au bout de quelques heures, l'isatine se sépare en cristaux rougeâtres. On verse l'eau mère sur le résidu, on fait bouillir de nouveau, on filtre et l'on sépare de nouveaux cristaux. Tous les cristaux sont réunis et purifiés par lavage avec une eau très légèrement ammoniacale, puis par cristallisation dans l'eau pure et l'alcool.

On peut aussi, d'après M. Hofmann, purifier l'isatine par dissolution dans la potasse, précipitation par l'acide chlorhydrique et cristallisation dans l'alcool.

Quand on ajoute l'acide chlorhydrique, la résine précipite d'abord, puis la liqueur prend une teinte franchement jaune. On filtre alors pour séparer la résine et on complète la précipitation par l'acide chlorhydrique.

On doit employer de l'acide nitrique ordinaire, ou mieux à 1,35, un excès d'acide trop concentré donnant de l'acide nitrosalicylique. Un acide plus faible n'agit pas d'abord, mais, l'ébullition concentrant le liquide, une nouvelle addition d'acide détermine une réaction beaucoup trop violente.

La même précaution est à prendre avec l'acide chromique; car, si cet acide est trop concentré, il se forme de l'acide carbonique, peu ou point d'isatine, et une poudre brune qui contient de l'oxyde de chrome.

Le meilleur procédé pour préparer l'isatine paraît être le suivant, d'après de Sommaruga : On délaye 50 grammes d'indigo finement pulvérisé dans un peu d'eau; on fait bouillir et on ajoute 30 grammes d'acide chromique en solution concentrée. La liqueur filtrée laisse déposer de l'isatine. Mais l'hydrate d'oxyde de chrome retient de l'isatine; pour l'obtenir, on épuise le précipité par l'eau bouillante; le liquide résultant de ce traitement est réuni aux eaux mères précédentes et épuisé par l'éther, qui s'empare de l'isatine. L'isatine ainsi obtenue demande à être purifiée; on la dissout donc dans la potasse étendue et froide, on la précipite par l'acide chlorhydrique; après séparation, on la fait cristalliser dans l'alcool (de Sommaruga, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXC, p. 367).

Propriétés. — Prismes orthorhombiques, aurore foncé et gros, ou prismes petits, rouge jaune, très brillants, solubles en rouge brun dans l'eau, surtout chaude, et l'alcool, en violet dans la solution froide de potasse.

La solution d'isatine ne rougit pas le tournesol.

L'isatine fond par la chaleur à 120 degrés, est sublimable en se décomposant partiellement quand on la chauffe sur une lame de platine, mais non lorsqu'on la chauffe dans un tube, car, dans ce dernier cas, elle laisse un abondant résidu de charbon. Sur un charbon ardent, elle répand la même odeur que l'indigo.

L'acide sulfurique fumant dissout l'isatine en brun rouge; à chaud, il la décompose.

L'acide nitrique pas trop concentré la dissout à froid et elle recristallise par refroidissement, tandis qu'à chaud l'ébullition donne de l'acide oxalique; avec l'acide nitrique nitreux, il se produit de l'acide nitrosalicylique; enfin, en se

mettant dans les conditions spéciales, telles que la mise en liberté de l'acide azotique d'un azotate, on obtient de la nitro-isatine. L'acide sulfureux, en présence des bases, donne des isatosulfites.

Le chlore et le brome donnent des dérivés chlorés et bromés. Les agents réducteurs, l'acide sufhydrique, le sulfhydrate d'ammoniaque, forment de l'isathyde ou des composés sulfurés de l'isathyde :

$$2C^{16}H^5AzO^4 + H^2S^2 = \underbrace{C^{32}H^{12}Az^2O^8}_{\text{Isathyde.}} + S^2.$$

L'isathyde est le produit qui se forme d'abord.

L'amalgame de sodium, en présence de l'eau, va plus loin ; il change l'isatine en dioxindol, $C^{16}H^7AzO^4$; puis viennent l'oxindol, $C^{16}H^7AzO^2$, et enfin l'indol, $C^{16}H^7Az$:

$$C^{16}H^5AzO^4 + H^2 = \underbrace{C^{16}H^7AzO^4}_{\text{Dioxindol.}}.$$

$$C^{16}H^5AzO^4 + 2H^2 = \underbrace{C^{16}H^7AzO^2}_{\text{Oxindol.}} + H^2O^2.$$

$$C^{16}H^5AzO^4 + 3H^2 = \underbrace{C^{16}H^7Az}_{\text{Indol.}} + 2H^2O^2.$$

La potasse caustique donne à froid un isatite et à chaud un isatate de potasse :

$$C^{16}H^5AzO^4 + KHO^2 = \underbrace{C^{16}H^4KAzO^4}_{\text{Isatite de potasse.}} + H^2O^2.$$

$$C^{16}H^5AzO^4 + KHO^2 = \underbrace{C^{16}H^6KAzO^6}_{\text{Isatate de potasse.}}.$$

La distillation avec la potasse donne de l'hydrogène, du carbonate de potasse et de l'aniline :

$$C^{16}H^5AzO^4 + 4(KHO^2) = C^{12}H^7Az + 4(KO.CO^2) + H^2.$$

L'ammoniaque donne différents produits (imésatine, imasatine, etc...) qui seront étudiés plus loin.

Le perchlorure de phosphore change l'isatine en chlorure isatique :

$$C^{16}H^5AzO^4 + HCl - H^2O^2 = C^{16}H^4ClAzO^2.$$

CONSTITUTION DE L'ISATINE.

Les conditions de synthèse avaient fait admettre :

$$\text{At...}\ C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CO.$$

Baeyer a proposé depuis :

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}CO\\Az\end{matrix}\right>C(OH).$$

Cependant, l'acétylisatine de Suida serait, d'après Baeyer :

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}CO\\Az(C^2H^3O)\end{matrix}\right>CO.$$

Elle dérive directement de l'isatine par action de l'anhydride acétique, et l'isatine, par simple dissolution dans la potasse, donne de l'acide isatique :

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}CO\\Az\end{matrix}\right>C(OH) + H^2O = C^6H^4\left<\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right>C(OH)^2.$$

Ce dernier composé, perdant 1 molécule d'eau, donnerait :

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right>CO,$$

duquel dériverait l'acétylisatine de Suida; on pourrait donner, par simple transposition moléculaire de l'acide isatique :

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right>C(OH)^2 = C^6H^4\left<\begin{matrix}CO.COOH\\AzH^2.\end{matrix}\right.$$

(Baeyer, *Ber. der deut. Chem. Gesell.*, 1882, p. 2100.)

NITRO-ISATINE.

Éq... $C^{16}H^4(AzO^4)AzO^4$.
At... $C^8H^4(AzO^2)AzO^2$.

Formation et préparation. — On ajoute la quantité calculée de nitrate de potasse à une solution d'isatine dans un excès d'acide sulfurique concentré et froid. Le mélange est versé sur de la glace; le précipité produit est purifié par cristallisation dans l'alcool.

Propriétés. — Aiguilles groupées en étoiles, fusibles à 226-230 degrés, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool; solubles dans la solution de potasse avec une coloration orangée, et formation, au bout d'un certain temps, de cristaux d'un sel de potasse (Baeyer).

CHLORURE ISATIQUE.

Éq... $C^{16}H^{4}ClAzO^{2}$.

At... $C^{8}H^{4}ClAzO = C^{6}H^{4}\langle{}^{CO}_{Az}\rangle CCl$.

Préparation. — On chauffe un mélange de 5 parties d'isatine, 6 à 7 parties de perchlorure de phosphore et 8 à 10 parties de benzine. Les cristaux formés sont séparés par filtration et lavés à l'éther de pétrole.

Propriétés. — Ce chlorure est en aiguilles brunes, fusibles à 180 degrés avec décomposition. Il est très soluble dans l'éther en donnant une solution bleue, soluble dans l'alcool, l'acide acétique et la benzine bouillante. Il se dissout très peu dans la benzine froide et dans la ligroïne.

L'eau et plus rapidement la potasse convertissent le chlorure isatique en isatine :

$$C^{16}H^{4}ClAzO^{2} + H^{2}O^{2} = HCl + C^{16}H^{5}AzO^{4}.$$

Le chlorure isatique, sous l'influence des réducteurs tels que le sulfhydrate d'ammoniaque, l'acide iodhydrique, ou la poudre de zinc en présence de l'acide acétique, se chauffe en indigo (Baeyer et Emmerling) :

$$2(C^{16}H^{4}ClAzO^{2}) + 2H^{2} = 2HCl + 2C^{16}H^{5}AzO^{2}, \quad \text{ou} \quad \underbrace{C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4}}_{\text{Indigo.}}.$$

DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DE L'ISATINE

Isatite de potasse, $C^{16}H^{4}KAzO^{4}$. — Il se forme, suivant Laurent, par substitution de 1 équivalent de potassium à 1 équivalent d'hydrogène, ou, ce qui revient au même, par substitution de KO à HO. On l'obtient en versant une solution concentrée de potasse sur de l'isatine qui se dissout à froid en donnant un liquide rouge. Si l'on étend d'eau et si l'on fait bouillir, la dissolution devient jaune pâle et contient alors de l'isatate de potasse par fixation de $H^{2}O^{2}$ sur l'isatite formé précédemment.

Isatite d'argent, $C^{16}H^{4}AgAzO^{4}$. — Il s'obtient en mélangeant du nitrate d'argent à une solution alcoolique d'isatine. Précipité non cristallin rouge vineux.

Le nitrate d'argent ammoniacal donne, avec la solution alcoolique d'isatine, additionnée de beaucoup d'ammoniaque, un précipité rouge et cristallin d'isatite d'argent-ammonium, $C^{16}H^{4}(AzH^{3}Ag)AzO^{4}$.

L'acétate de cuivre ammoniacal donne de même, avec l'isatine alcoolique ammoniacale, un *isatite de cuprammonium*, $C^{16}H^{4}(AzH^{3}Cu)AzO^{4}$, qui présente l'aspect d'un précipité bleu clair.

DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS.

Ils ont été découverts par Erdmann et résultent de la substitution de 1 ou 2 équivalents de chlore ou de brome à 1 ou 2 équivalents d'hydrogène de l'isatine.

Chlorisatine.....	$C^{16}H^{4}ClAzO^{4}$.	Bromisatine....	$C^{16}H^{4}BrAzO^{4}$.
Bichlorisatine....	$C^{16}H^{3}Cl^{2}AzO^{4}$.	Bibromisatine...	$C^{16}H^{3}Br^{2}AzO^{4}$.

Ils présentent toutes les propriétés générales de l'isatine et se comportent absolument comme elle en présence des différents réactifs.

Chlorisatine, $C^{16}H^{4}ClAzO^{4}$. — Cette substance se forme, mélangée de bichlorisatine, par action du chlore sur l'indigo bleu divisé dans l'eau, ou sur l'isatine délayée dans de l'eau légèrement chauffée.

On traite par l'alcool les produits obtenus, et la chlorisatine cristallise la première. On la sépare et on la purifie en la faisant dissoudre dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose par refroidissement en prismes lamelleux, éclatants, de couleur orangée et du système rhombique. Ces prismes sont isomorphes avec ceux de l'isatine.

Presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, qu'elle colore en jaune, elle se dissout très bien dans l'alcool. Les solutions sont neutres au tournesol.

La potasse caustique donne du chlorisatite de potasse. Lorsqu'on chauffe la solution, elle se décolore, et le liquide contient du chlorisatate de potasse.

Les autres propriétés de la chlorisatine sont semblables à celles de l'isatine (Erdmann, 1840, *Jour. für prak. Chem.*, t. XIX, p. 321; t. XXIV, p. 1).

Bichlorisatine, $C^{16}H^{3}Cl^{2}AzO^{4}$. — On la retire des liqueurs dont on a déjà séparé la chlorisatine, et on la purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Plus soluble dans l'eau que la chlorisatine, elle l'est bien davantage dans l'alcool.

Nous renvoyons le lecteur, pour l'étude de ce corps, aux mémoires originaux (Erdmann, 1840, *loc. cit.*; Laurent, *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. III, p. 372; *Rev. scient.*, t. X, p. 300). Nous indiquerons cependant l'action d'un courant de chlore sur une solution alcoolique de chloro ou de bichlorisatine, solution saturée de ces corps à l'ébullition.

En entretenant un courant de chlore dans la liqueur chaude, il se sépare une matière visqueuse brunâtre et des paillettes brillantes. Il y a formation des produits qui résultent de l'action du chlore sur l'alcool, ainsi que du

chlorhydrate d'ammoniaque. On trouve, de plus, de la quinone perchlorée (chloranile), de l'acide quintichlorophénique et probablement des traces de trichloraniline.

Bromisatine, $C^{16}H^{4}BrAzO^{4}$. — La bromisatine se forme par action du brome sur l'indigo, en suspension dans l'eau, en même temps que la bibromisatine; on sépare ces deux corps comme on a séparé la chloro et la bichlorisatine.

Hofmann préfère la préparer en mettant de l'isatine en suspension dans l'eau et en agitant avec du brome jusqu'à ce que le liquide ne se décolore plus. On décante le liquide pour le séparer de l'excès de brome s'il s'en est déposé.

La potasse forme, même à froid, un bromisatate.

La distillation avec l'hydrate de potasse donne de la bromaniline (voy. Erdmann, 1840, *loc. cit.*; Laurent, *ibid.*; Hofmann, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LIII, p. 11).

Bibromisatine, $C^{16}H^{3}Br^{2}AzO^{4}$. — Elle peut être retirée des eaux mères dont on a déjà séparé la bromisatine, mais elle se forme surtout en mettant de l'isatine en digestion avec du brome au soleil.

On fait cristalliser dans l'alcool et l'on obtient des cristaux orangés et brillants, qui sont des prismes droits à base rectangle.

La distillation avec la potasse donne de la bibromaniline.

Plus stable que la monobromisatine, la bibromisatine donne, avec la potasse, un bibromisatite de potasse, $C^{16}H^{2}KBr^{2}AzO^{4}$, cristallisé en paillettes noires, bleues par transmission.

Le sel se forme en versant une dissolution alcoolique chaude de potasse dans une solution légèrement chauffée de bibromisatine dans l'alcool absolu. Les cristaux se forment immédiatement.

L'étude de la dibromisatine a été reprise par Baeyer et Œconomidès. On l'obtient par action du brome au soleil sur de la bromisatine, mais la réaction est très lente. Il vaut mieux chauffer à 100 degrés, pendant quinze à vingt heures, une solution acétique saturée d'isatine avec un excès de brome. Par le refroidissement, la dibromo-isatine se sépare en aiguilles orangées, qu'on purifie en les transformant en dibromisatate de potasse, sel peu soluble.

La dibromisatine fond à 250 degrés. Baeyer, remarquant que l'isatine fond à 200 degrés, la bromo-isatine à 255 degrés, la dibromisatine à 250 degrés, conclut que le premier atome de brome est dans la position para vis-à-vis de AzH, et le second dans la position ortho.

La combinaison de la dibromisatine et de la potasse est bleu violet; la combinaison avec l'argent est violette.

DÉRIVÉS AMMONIACAUX DE L'ISATINE

L'ammoniaque, en agissant sur l'isatine, donne naissance à des produits dont la nature varie suivant la concentration de l'ammoniaque et la nature du dissolvant de l'isatine.

Laurent a obtenu (*Ann. de chim. et de phys.* [3], t. III, p. 483; *Rev. scient.*, t. XVIII, p. 458) les produits suivants :

Imésatine, $C^{16}H^6Az^2O^2 = C^{16}H^5AzO^4 + AzH^3 - H^2O^2$.

Imasatine, $C^{32}H^{11}Az^3O^6 = 2\,C^{16}H^5AzO^4 + AzH^3 - H^2O^2$.

Acide isamique, $C^{32}H^{13}Az^3O^8 = 2\,C^{16}H^5AzO^4 + AzH^3$.

Isamide ou *amasatine*, $C^{32}H^{14}Az^4O^6 = 2\,C^{16}H^5AzO^4 + 2\,AzH^3 - H^2O^2$.

Isatimide, $C^{48}H^{17}Az^5O^8 = 3\,C^{16}H^5AzO^4 + 2\,AzH^3 - 2\,H^2O^2$.

Les *isatines chlorées* et *bromées* donnent des dérivés semblables.

Nous renvoyons au mémoire de Laurent le lecteur désireux de connaître les premiers de ces produits, et nous ne nous arrêtons qu'à l'acide isamique, à l'isamide et à l'isatimide.

Acide isamique [imasatique ou rubindénique]. — Laurent donne le procédé de préparation suivant : On fait dissoudre une quantité connue d'isatine dans la potasse jusqu'à saturation; d'un autre côté, on dissout dans l'eau bouillante du sulfate d'ammoniaque [1 équivalent de sulfate d'ammoniaque pour 2 équivalents d'isatine]. Les deux liqueurs sont mélangées, et l'on sépare par filtration le sulfate de potasse, qui se dépose. Après avoir filtré, on évapore en consistance sirupeuse la solution d'isatate d'ammoniaque, qui se convertit alors en isamate.

Le sel sirupeux est repris par l'alcool bouillant, filtré s'il est nécessaire et neutralisé par l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement du liquide, le chlorhydrate d'ammoniaque étant séparé, l'acide isamique se dépose en magnifiques paillettes rouges semblables au biiodure de mercure.

Si l'on verse trop d'acide chlorhydrique, si l'on chauffe trop fort, si l'on n'évapore pas suffisamment l'isatate d'ammoniaque, le précipité d'acide isamique renferme un peu d'isatine, qu'on peut reconnaître à son insolubilité dans l'ammoniaque.

Propriétés. — L'acide isamique cristallise en tables rhombes ou hexagonales, dont les angles sont d'environ 100 degrés; il est un peu soluble dans l'eau bouillante, qu'il colore en jaune, et assez soluble dans l'éther.

L'acide chlorhydrique le dissout en prenant une belle teinte violette; un acide étendu le change, à l'ébullition, en ammoniaque et en isatine.

Le brome l'attaque vivement et le transforme en un corps jaune insoluble, $C^{32}H^8Br^4Az^3O^8$ (indélibrome).

Isamate d'ammoniaque, $C^{32}H^{13}.AzH^3.Az^3O^8$. — Il s'obtient en petites aiguilles ou en rhombes microscopiques très aigus.

Il ne précipite pas les sels de baryum, de calcium et de magnésium, mais précipite l'acétate de plomb en jaune orange, le sublimé corrosif en rouge, l'azotate d'argent en jaune. Une dessiccation trop forte le transforme en isamide et en eau.

Isamate de potasse, $C^{32}H^{12}.K.Az^3O^8$. — Sa solution peut être portée à l'ébullition sans se décomposer.

L'acide isamique donne des dérivés chlorés.

Acide chlorisamique, $C^{32}H^{11}Cl^{2}Az^{3}O^{8}$. — *Préparation.* — Il s'obtient en ajoutant de l'acide chlorhydrique dilué et sans excès à une solution potassique de chlorisamide.

Il se forme un précipité rouge-brique floconneux, qui est repris par l'alcool chaud, afin de le faire cristalliser.

Propriétés. — Il cristallise en lames hexagonales allongées, dérivant d'un rhomboèdre dont les angles sont d'environ 110 degrés. Ces cristaux, d'un rouge vif, sont un peu plus solubles en jaune dans l'alcool et l'éther que l'acide isamique, dont ils partagent les propriétés.

Il est décomposé par la distillation. Les acides concentrés le dissolvent en violet, et, par ébullition, le convertissent en ammoniaque et chlorisatine.

Le chlorisamate d'ammoniaque donne, avec les sels d'argent, un précipité jaune.

Acide bichlorisamique, $C^{32}H^{9}Cl^{4}Az^{3}O^{8}$. — Cet acide est obtenu en traitant par l'alcool bouillant la bichlorisamide, qui se transforme alors en tétrachlorisamate d'ammoniaque.

Le tétrachlorisamate d'ammoniaque donne, avec les sels d'argent, un précipité floconneux, dont la formule est $C^{32}H^{8}AgCl^{4}Az^{3}O^{8}$.

Isamide ou imasatine, $C^{32}H^{14}Az^{4}O^{6}$. — On obtient l'isamide en desséchant fortement l'isamate d'ammoniaque.

C'est une substance d'un beau jaune, pulvérulente, inodore et insipide, presque insoluble dans l'éther et l'alcool, tout à fait insoluble dans l'eau.

A l'ébullition, l'eau la dissout en la transformant principalement en isamate d'ammoniaque, et, partiellement, en ammoniaque et isatine.

L'acide chlorhydrique étendu donne, à froid, de l'acide isamique; à chaud, de l'isatine.

Aux deux acides isamiques chlorés correspondent deux isamides chlorés:

$$C^{32}H^{12}Cl^{2}Az^{4}O^{6} \quad \text{et} \quad C^{32}H^{10}Cl^{4}Az^{4}O^{6}.$$

Le **chlorisamide**, $C^{32}H^{12}Cl^{2}Az^{4}O^{6}$, se forme en évaporant à siccité le chlorisamate d'ammoniaque.

Le **bichlorisamide**, $C^{32}H^{10}Cl^{4}Az^{4}O^{6}$, s'obtient en traitant le bichlorisamate de potasse par du sulfate d'ammoniaque et en évaporant la solution. Il se dépose sous forme d'une poudre jaune qui, par l'action de l'alcool bouillant, se retransforme en bichlorisamate d'ammoniaque (Laurent).

C'est un sel légèrement jaune, assez soluble dans l'eau, cristallisable en lames allongées brillantes.

L'iode décompose ses solutions, forme de l'acide sulfurique et précipite de l'isatine.

Le chlore agit de même, mais en donnant une isatine chlorée, ou un mélange des deux isatines chlorées, selon les conditions de l'action.

Isatimide, $C^{48}H^{17}Az^{5}O^{8}$. — L'isatimide se forme en faisant passer du gaz ammoniac sec sur de l'isatine arrosée d'alcool absolu. Il cristallise d'abord de l'imésatine, en prismes à base carrée ou rectangulaire.

La dissolution est décantée, et elle laisse ensuite déposer l'isatimide sous forme d'une poudre jaune, brillante et cristalline; insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et l'éther; assez soluble dans l'alcool ammoniacal bouillant.

La potasse en solution décompose l'isatimide; la liqueur dégage de l'ammoniaque et renferme de l'isatine.

Pour les autres produits tels que isatilime, amisatine, etc., nous renvoyons le lecteur au mémoire de Laurent.

E. de Sommaruga a également étudié l'action de l'ammoniaque sur l'isatine. En opérant en vase clos, il a obtenu la *diamido-isatine*, l'*oxidimido-diamido-isatine*, et la *désoxy-imido-isatine* (*Bull. chim.*, t. XXXI, p. 37; *ibid.*, t. XXXII, p. 83).

Il attribue à ces dérivés les formules

$$C^{32}H^{12}Az^{4}O^{4}, \quad C^{32}H^{14}Az^{6}O^{6} \quad \text{et} \quad C^{32}H^{11}Az^{3}O^{4},$$

en se basant sur la formule double de l'isatine, de préférence à celle de Baeyer.

La diamido-isatine, traitée par l'amalgame de sodium, fournit la *dihydramido-isatine*, $C^{32}H^{13}Az^{3}O^{6}$, en perdant de l'ammoniaque.

Ce nouveau composé résulte de l'action de l'hydrogène sur la *monamido-isatine*, $C^{32}H^{11}Az^{3}O^{6}$, qui, elle-même, prend naissance dans l'action de la soude provenant de la décomposition de l'amalgame sur le dérivé diamidé. On peut préparer la monomido-isatine en chauffant la diamido-isatine avec de la potasse étendue aussi longtemps qu'il se dégage de l'ammoniaque; puis on acidule la liqueur, on lave le précipité à l'eau pour le faire cristalliser ensuite dans l'alcool concentré.

La monamido-isatine est en petites aiguilles fusibles à 250-252 degrés, peu solubles dans l'eau, solubles dans les alcalis, avec lesquels elle forme des sels. Par évaporation de sa solution ammoniacale, on obtient le sel $C^{32}H^{10}(AzH^{4})Az^{3}O^{6}$ en écailles argentées; le sel potassique, $C^{32}H^{10}KAz^{3}O^{6} + 1\,1/2\,H^{2}O^{2}$ est en aiguilles. Soumise à l'action de l'amalgame de sodium, en présence d'eau, la monamido-isatine fournit la dihydramido-isatine, ou plutôt son sel sodique déjà décrit; et, inversement, ce dernier corps, oxydé par le chlorure ferrique ou l'oxyde de mercure précipité, régénère la monamido-isatine.

De ces faits M. de Sommaruga conclut à la nature quinonique de la monamido-isatine, qui renfermerait 2 atomes d'oxygène combinés comme dans les quinones, tandis que la dihydramido-isatine serait l'hydroquinone correspondante.

Il n'a été possible ni de transformer la diamido-isatine en dérivé dihydroxylé par réduction, ni de remplacer le second groupe AzH^{2} par $O^{2}H$, soit par l'action de la potasse, soit par celle de l'acide nitreux.

M. de Sommaruga admet, en vertu de l'ensemble de ces expériences, l'existence du groupe at. OH dans l'isatine, ce qui n'est pas compatible avec la formule de Baeyer, et il attribue à l'isatine la formule $C^{32}H^{10}Az^{2}O^{8}$ (de Sommaruga, *Monat. für Chem.*, t. I, p. 575; *Bull. chim.*, t. XXXVI, p. 94).

COMBINAISONS AVEC LES BISULFITES ALCALINS

L'isatine s'unit aux bisulfites alcalins pour donner $C^{16}H^{5}AzO^{4}.S^{2}O^{6}HM$, dont on ne peut isoler l'acide $C^{16}H^{5}AzO^{4}.S^{2}O^{6}H^{2}$, car il se dédouble rapidement, surtout à chaud, en acide sulfureux et isatine.

Pour avoir les sels, on fait bouillir des solutions d'isatine additionnées de bisulfites alcalins, ou on évapore une solution d'isatate alcalin saturée d'acide sulfureux.

DÉRIVÉS SULFONÉS DE L'ISATINE

Ils se forment en oxydant les dérivés sulfonés de l'indigotine.

DÉRIVÉS SULFUREUX DE L'ISATINE

Ces dérivés ont été étudiés par Laurent (1842, *Rev. scient.*, t. X, p. 289). Le gaz sulfureux n'exerce d'action sur l'isatine qu'en présence de la potasse ou de l'ammoniaque. Il se forme alors des substances dont la composition répond à celle d'un isatate, plus du gaz sulfureux. Les isatines chlorées et bromées donnent des sels semblables.

On désigne ces différents sels sous les noms d'*isatosulfites*, de *chlorisatosulfites* et de *bromisatosulfites*.

Isatosulfites. — *Isatosulfite d'ammoniaque*, $C^{16}H^{7}(AzH^{3})AzO^{6}.2SO^{2}$. — On fait bouillir l'isatine avec le bisulfite d'ammoniaque, et l'on concentre par évaporation.

On obtient de petites tables rhomboïdales, jaune pâle, peu solubles dans l'eau froide, très solubles à chaud.

Isatosulfite de potasse, $C^{16}H^{6}KAzO^{6}.2SO^{2}+3H^{2}O^{2}$. — On dissout l'isatine dans la potasse et l'on sature d'acide sulfureux.

On peut aussi faire bouillir de l'isatine en poudre avec du bisulfite de potasse jusqu'à dissolution complète.

L'acide chlorhydrique dégage l'acide sulfureux et précipite de l'isatine.

Les solutions d'isatosulfite de potasse ne sont point affectées par les sels de baryum, strontium, calcium et cuivre, mais avec ceux d'argent et de plomb elles donnent un sulfite et de l'isatine.

Chlorisatosulfites. — *Chlorisatosulfite de potasse*, $C^{16}H^5KClAzO^6.2SO^2$. — On l'obtient en faisant passer du gaz sulfureux dans une solution de chlorisatate de potasse.

Sel jaune-paille, fibro-lamellaire, peu soluble dans l'eau.

Bichlorisatosulfite de potasse, $C^{16}H^4KCl^2AzO^4.2SO^2$. — On fait bouillir la bichlorisation avec du bisulfite de potasse.

Il présente l'aspect de petites aiguilles jaunes.

Bromisatosulfites. — *Bibromisatosulfite de potasse*, $C^{16}H^4KBr^2AzO^6.2SO^2$. — On sature de gaz sulfureux une dissolution de bibromisatate de potasse.

C'est un précipité jaune, peu soluble dans l'eau.

DÉRIVÉS A RADICAUX ALCOOLIQUES

La *méthylisatine*, $C^{16}H^4(C^2H^3)AzO^4$, se forme par action de l'iodure de méthyle sur l'isatine argentique.

Elle se transforme spontanément en un corps jaune, le *méthylisatoïde*, qui paraît être

$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^4}_{\text{Isatine.}} + \underbrace{C^{18}H^7AzO^4}_{\text{Méthylisatine}} = \underbrace{C^{34}H^{12}Az^2O^8}_{\text{Méthylisatoïde.}}.$$

La *méthylbromisatine* est obtenue en partant de la bromisatine argentique. Elle est relativement stable, mais donne cependant un composé isatoïdique.

La *méthylbromysatine* se prépare comme la méthylisatine, en partant de l'isatine bromée.

Elle cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 147 degrés; elle est moins soluble que la méthylisatine, et donne, dans des conditions identiques, du *méthylbromisatoïde*, fusible à 230-231 degrés.

L'éthylisatine se préparerait comme la méthylisatine.

L'*éthylbromisatine*, $C^{16}H^3Br(C^4H^5)AzO^4$, résulte de l'action de l'éther éthylbromhydrique sur le dérivé argentique de la bromisatine. Elle est en cristaux peu solubles, de forme prismatique, rouges et fusibles à 107-109 degrés; un peu de potasse alcoolique colore ce composé en rouge violet; un excès de potasse ramène la couleur au jaune, avec formation de bromisatate de potasse.

La transformation en *éthylbromisatoïde*, $C^{36}H^{12}Br^2Az^2O^8$ est difficile à effectuer; elle exige environ quatre semaines dans les conditions ordinaires de la réaction; mais, si l'on dissout l'éthylbromisatine dans l'acide acétique anhydre et froid, au bout de deux jours on a des cristaux orangés d'éthylbromisatoïde : on les lave à l'alcool et à l'éther.

L'alcool à chaud, l'acétone à chaud, en dissolvent une petite quantité, et, en refroidissant, abandonnent des aiguilles fusibles avec décomposition à 244-245 degrés. La potasse colore ce composé en rouge, puis en jaune, avec formation d'un bromisatate.

L'*éthyldibromisatine*, $C^{16}H^2Br^2(C^4H^5)AzO^4$, s'obtient avec le dérivé argentique de la dibromisatine et l'iodure d'éthyle; on épuise à la benzine. Le résidu de

l'évaporation, repris par l'alcool, y cristallise; les cristaux sont rouges et répondent à une combinaison avec l'alcool; ils fondent à 87-89 degrés, et sont solubles dans la plupart des dissolvants.

L'*isobutylbromisatine* cristallise, mais mal et difficilement.

L'*isobutylbromisatoïde* fond vers 210 degrés (Baeyer et Œconomidès, *Ber.*, 1882, p. 2097).

DÉRIVÉS A RADICAUX ACIDES

L'*acétylisatine*, $C^{16}H^4(C^4H^3O^2)AzO^4$, se forme en chauffant, à l'ébullition, 1 partie d'isatine et 2 parties d'anhydride acétique.

Aiguilles jaunes, fusibles à 141 degrés, décomposables par l'eau, à l'ébullition, en ses générateurs.

Le chlorure de benzoyle donne, avec l'isatine, de la *benzoylisatine*.

INDOPHÉNINE.

Éq... $C^{40}H^{15}AzO^2$.
At... $C^{20}H^{15}AzO$.

Une solution de 1 partie d'isatine dans 30 parties d'acide sulfurique étant agitée avec de la benzine contenant du thiophène, il se forme une liqueur bleue. Cette liqueur, versée dans l'eau, donne un précipité.

Ce précipité est séparé, lavé à la soude caustique, à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Après ces lavages, on a une poudre bleue ressemblant beaucoup à l'indigotine, prenant le reflet cuivré par le frottement, insoluble dans les dissolvants neutres, réductible en présence des alcalis avec formation d'une liqueur qui s'oxyde à l'air et régénère de l'indophénine bleue.

L'indophénine contient du soufre.

Elle est soluble dans les acides sulfurique et azotique, ainsi que dans le phénol; l'alcool la précipite cristallisée de cette dernière solution (Baeyer).

BROMO-INDOPHÉNINE.

$C^{40}H^{14}BrAzO^2$.

Elle est formée en partant de la bromisatine, et est en tout comparable à l'indophénine (Baeyer, *Ber.*, 1879, p. 1310).

ISATHYDE.

Éq... $C^{32}H^{12}Az^{2}O^{8}$.
At... $C^{16}H^{12}Az^{2}O^{4}$.

L'isathyde présente, avec l'isatine, les mêmes rapports que l'indigo blanc avec l'indigo bleu, ce qui revient à dire que l'isathyde est de l'isatine hydrogénée.

Formation. — L'isathyde se forme : 1° par action sur l'isatine de l'hydrogène naissant :

$$\underbrace{2(C^{16}H^{5}AzO^{4})}_{\text{Isatine.}} + H^{2} = \underbrace{C^{32}H^{12}Az^{2}O^{8}}_{\text{Isathyde.}};$$

2° Par action de l'hydrogène sulfuré ou du sulfhydrate d'ammoniaque :

$$2(C^{16}H^{5}AzO^{4}) + H^{2}S^{2} = C^{32}H^{12}Az^{2}O^{8} + S^{2}.$$

On fait dissoudre à chaud l'isatine dans l'alcool, et l'on y verse un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. Au bout de huit jours environ, il se dépose des cristaux prismatiques d'isathyde mélangés de cristaux octaédriques de soufre.

Le soufre ne peut être retiré ensuite que par le sulfure de carbone.

3° Enfin l'isathyde se forme encore lorsqu'on chauffe l'isatine avec de l'acide sulfurique étendu.

Préparation. — La méthode la meilleure pour préparer ce corps est la suivante, d'après Laurent : On introduit dans un ballon de l'isatine pulvérisée, beaucoup d'eau et un peu d'acide sulfurique, puis du zinc pur, et l'on chauffe. L'isatine se dissout en s'emparant de l'hydrogène qui se forme, et l'isathyde formée se dépose en poudre cristalline.

Cette poudre est lavée, puis traitée par l'alcool bouillant, qui dissout l'isatine non transformée.

Propriétés. — C'est une poudre blanche à peine grisâtre, inodore, sans saveur, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther et l'alcool, même à l'ébullition, et encore ces deux liquides, par refroidissement, abandonnent-ils, sous la forme de prismes obliques à base rectangulaire, la partie qu'ils avaient dissoute à chaud.

L'isathyde est facilement décomposé par la chaleur, d'abord en isatine et indine, puis en d'autres produits.

La potasse le transforme en isatate de potasse et en indine potassée (Laurent), puis en d'autres produits mal connus :

$$2C^{32}H^{12}Az^{2}O^{8} + 3KHO^{2} = \underbrace{2C^{16}H^{6}KAzO^{6}}_{\text{Isatate de potasse.}} + \underbrace{C^{32}H^{9}KAz^{2}O^{4}}_{\text{Indine potassée.}} + 3H^{2}O^{2}.$$

L'isathyde donne, comme l'isatine, des dérivés chlorés et bromés; on ne les obtient pas directement, mais en partant des isatines chlorées ou bromées.

Dérivés chlorés et bromés de l'isathyde. — Nous n'en dirons ici que quelques mots (voy. Erdmann, *Jour. für prakt. Chem.*, t. XXII).

Chlorisathyde, $C^{32}H^{10}Cl^{2}Az^{2}O^{8}$. — Il se forme lorsqu'on traite la chlorisatine par le sulfhydrate d'ammoniaque. Précipité blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool bouillant, dont il se sépare par refroidissement. Chauffé à 180-200 degrés, il donne de la chlorisatine, de la chlorindine et de l'eau :

$$2(C^{32}H^{10}Cl^{2}Az^{2}O^{8}) = \underbrace{C^{32}H^{8}Cl^{2}Az^{2}O^{4}}_{\text{Chlorindine.}} + 2\underbrace{C^{16}H^{4}ClAzO^{4}}_{\text{Chlorisatine.}} + 2H^{2}O^{2}.$$

Bichlorisathyde, $C^{32}H^{8}Cl^{4}Az^{2}O^{8}$. — Il s'obtient avec la bichlorisatine et le sulfhydrate d'ammoniaque.

La chaleur agit sur lui comme sur le chlorisathyde.

La potasse a donné à Erdmann, par ébullition, un produit qu'il nomme acide bichlorisatinique β ou bichlorisathydique.

Bibromisathyde, $C^{32}H^{8}Br^{4}Az^{2}O^{8}$. — Il se prépare comme le bichlorisathyde, en substituant dans la préparation la bibromisatine.

Les propriétés chimiques sont analogues.

Dérivés sulfurés de l'isathyde.

De même que les corps précédents, ils ont été étudiés par Laurent et Erdmann. Ils résultent de la substitution du soufre à une partie de l'oxygène de l'isathyde.

Sulfisathyde, ou *sulfasathyde*, $C^{32}H^{12}Az^{2}O^{6}S^{2}$. — Ce corps se forme en versant peu à peu de la potasse en solution dans une dissolution alcoolique de bisulfisathyde :

$$\underbrace{C^{32}H^{12}Az^{2}O^{4}S^{4}}_{\text{Bisulfisathyde.}} + KHO^{2} = \underbrace{C^{32}H^{12}Az^{2}O^{6}S^{2}}_{\text{Sulfisathyde.}} + KS.HS.$$

Lorsqu'on fait ce mélange, la liqueur rougit et dépose, au bout de quelques secondes, un précipité blanc, cristallin, de sulfisathyde qu'on lave à l'alcool bouillant et qu'on dessèche.

Il retient presque toujours des traces d'indine.

Propriétés. — Le sulfisathyde est blanc, cristallin, inodore, insipide et insoluble dans l'eau.

Chauffé, il rougit, dégage de l'hydrogène sulfuré, une huile rose et des cristaux aiguillés, puis laisse un dépôt de charbon.

Bisulfisathyde, ou *sulfisathyde, isathyde bisulfuré*, $C^{32}H^{12}Az^2O^4S^4$. — Corps obtenu par Laurent, en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur une solution alcoolique bouillante et concentrée d'isatine :

$$\underbrace{2\,C^{16}H^5AzO^4}_{\text{Isatine.}} + H^2S^2 = \underbrace{C^{32}H^{12}Az^2O^8}_{\text{Isathyde.}} + S^2.$$

$$C^{32}H^{12}Az^2O^8 + 2\,H^2S^2 = \underbrace{C^{32}H^{12}Az^2O^4S^4}_{\text{Bisulfisathyde.}} + 2\,H^2O^2.$$

Préparation. — Après action de l'hydrogène sulfuré, on laisse déposer le soufre, on précipite partiellement par l'eau, et on filtre. On termine la précipitation par addition d'une nouvelle quantité d'eau.

Le bisulfisathyde précipité est une matière gris jaunâtre, pulvérulente.

Propriétés. — Le bisulfisathyde est gris jaunâtre, pulvérulent, inodore, insipide, insoluble dans l'eau bouillante, qui le ramollit. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther.

Ce corps est décomposable par la chaleur en produits différents, et finalement laisse un volumineux dépôt de charbon.

Le brome et l'acide nitrique le décomposent.

La potasse élimine le soufre en totalité ou partiellement, et il est remplacé par de l'oxygène.

L'ammoniaque donne des produits variables qu'on ne peut reproduire à volonté et un sel soluble dans l'eau. Laurent, qui a étudié ces produits, donne le nom de *sulfisatanite d'ammoniaque* à ce sel soluble. Il le prépare en faisant dissoudre le bisulfisathyde dans l'alcool et en y versant du bisulfite d'ammoniaque. Après ébullition, on filtre et l'on évapore à siccité. On reprend par l'eau et on filtre de nouveau.

Par évaporation, les cristaux de sulfisatanite d'ammoniaque se forment peu à peu. Ce sont de larges tables rectangulaires droites, dont un des pans est remplacé par deux facettes inclinées sous un angle de 93 degrés.

La formule de ce sel semble être $C^{16}H^{10}(AzH^4)AzO^4.S^2O^4 + H^2O^2$.

Il est difficile de se rendre compte de la formation de ce corps.

Il se forme en même temps un corps que Laurent nomme *isatane* et qui lui paraît devoir être représenté par la formule $C^{32}H^{12}Az^2O^6$; il représente comme composition de l'indine plus de l'eau :

$$\underbrace{C^{32}H^{12}Az^2O^6}_{\text{Isatane.}} = \underbrace{C^{32}H^{10}Az^2O^4}_{\text{Indine.}} + H^2O^2.$$

L'acide azotique fumant donne une poudre rose violacé, qui ressemble à la nitriudine (voy. Laurent, *Rev. scient.*, t. X, p. 295).

Telle n'est point cependant la formule véritable de l'isatane.

Acide sulfisataneux, $C^{32}H^{22}Az^2O^{16}S^4$. — Quand on dissout le disulfisathyde dans l'alcool et qu'on y ajoute du sulfure d'ammonium, il y a formation d'un

précipité, qui est de l'isatane; la solution filtrée et concentrée abandonne des cristaux de sulfisatanite d'ammoniaque,

$$C^{32}H^{22}Az^{2}O^{16}S^{4}.2AzH^{3}.2H^{2}O^{2},$$

en tab orthorhombiques jaunâtres, très solubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. Les sels métalliques de cet acide sont généralement solubles. L'acide est retiré du sel de platine au moyen de l'hydrogène sulfuré. Cet acide est en petites aiguilles plates (Erdmann, Laurent).

ISATANE.

Éq... $C^{64}H^{26}Az^{4}O^{12}$.
At... $C^{32}H^{28}Az^{4}O^{6}$.

Formation. — Quand l'amalgame de sodium agit sur une solution d'isatine maintenue acide par addition successive d'acide sulfurique étendu, on obtient un composé cristallisable en cubes, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Dans cette réaction, l'hydrogène transforme d'abord l'isatine en isathyde. On a :

$$\underbrace{2(C^{32}H^{12}Az^{2}O^{8})}_{\text{Isathyde.}} + H^{2} - 2O^{2} = \underbrace{C^{64}H^{28}Az^{4}O^{12}.}_{\text{Isatane.}}$$

Propriétés. — L'isatane est en cubes, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Chauffée avec la potasse alcoolique, elle se dédouble à 130 degrés en *indirétine* et *dioxindol :*

$$\underbrace{C^{64}H^{26}Az^{4}O^{12}}_{\text{Isatane.}} + 2H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{32}H^{16}Az^{2}O^{8}}_{\text{Indirétine.}} + \underbrace{2(C^{16}H^{7}AzO^{4}).}_{\text{Dioxindol.}}$$

ISATOPURPURINE.

$$C^{64}H^{8}Az^{4}O^{6} = 2(C^{32}H^{12}Az^{2}O^{8}) + 2H^{2} - 5O^{2}.$$

Corps cristallisant dans l'acide acétique en fines aiguilles rouge foncé. L'isatopurpurine est réductible par un mélange de potasse caustique et d'étain.

Elle se forme par action à 140 degrés de l'acide iodhydrique à 1,4 sur l'isatine.

On se débarrasse de l'iode par l'acide sulfureux, et on épuise par l'alcool bouillant, qui dissout l'isatopurpurine et l'isatone. On sépare ces deux corps en profitant de l'insolubilité de l'isatone dans l'éther.

ISATONE.

$C^{64}H^{24}Az^{4}O^{6}$.

Aiguilles assez solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. On vient d'en faire connaître les conditions de formation.

ISATOCHLORINE.

$$C^{64}H^{24}Az^{4}O^{10} = 2(C^{16}H^{12}Az^{2}O^{8}) - 3O^{2}.$$

Elle se forme avec les deux corps précédents. C'est la partie insoluble dans l'alcool.

C'est une poudre vert foncé, amorphe, insoluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique; elle est réduite par un mélange de poudre d'étain et d'alcali.

DIOXINDOL.

Éq... $C^{16}H^{7}AzO^{4}$.
At... $C^{8}H^{7}AzO^{2}$.

SYN. — *Acide hydrindique.*

Formation. — Le dioxindol est le produit de l'action de l'amalgame de sodium sur l'isatine, $C^{16}H^{5}AzO^{4}$, et sur le trioxindol ou acide isatique en présence de l'eau (Baeyer et Knop) :

$$C^{16}H^{5}AzO^{4} + H^{2} = C^{16}H^{7}AzO^{4}.$$
$$C^{16}H^{7}AzO^{6} + H^{2} = C^{16}H^{7}AzO^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Préparation. — On traite l'isatine par l'amalgame de sodium, en évitant une élévation de température.

La réaction est terminée quand le liquide prend une teinte jaune foncé. On concentre, et, par refroidissement, il se sépare des cristaux qui sont une combinaison de dioxindol et de soude (hydrindate de soude). On sépare ces cristaux; on les traite par l'acide chlorhydrique très dilué pour les dissoudre, et on précipite par du chlorure de baryum. L'hydrindate de baryte est mis à digérer avec de l'acide sulfurique. Il y a formation de sulfate de baryte et de cristaux de dioxindol; ces cristaux sont colorés : on les séparera du sulfate de baryte par lévigation; l'eau mère, filtrée et concentrée autant que possible à l'abri de l'air, donnera de nouveaux cristaux de dioxindol.

Propriétés. — Le dioxindol cristallise en prismes rhombiques droits lorsque les solutions sont suffisamment concentrées, et en aiguilles groupées quand les solutions sont étendues.

Ces cristaux sont transparents ou légèrement jaunâtres, passablement solubles dans l'eau et dans l'alcool; 12 parties d'eau froide en dissolvent 1 partie, tandis qu'il suffit de 6 parties d'eau bouillante, de 15 parties d'alcool froid et de 15 parties d'alcool bouillant.

Le dioxindol fond à 180 degrés en un liquide violet; il se décompose à 195 degrés, en donnant de l'aniline et d'autres produits. La solution aqueuse se colore en rouge à l'air en absorbant de l'oxygène : il y a alors formation d'isatine et de produits de condensation.

Il donne des sels avec les bases et avec les acides.

La formule générale de combinaison du dioxindol et des oxydes est:

$$C^{16}H^6MAzO^4.$$

Le sel de plomb seul contient 2 équivalents et la formule est $C^{16}H^5Pb^2AzO^4$.

Les acides sulfurique et chlorhydrique donnent des composés cristallins dont les formules sont :

$$C^{16}H^7AzO^4.S^2H^2O^8.H^2O^2 \quad \text{et} \quad C^{16}H^7AzO^4.HCl.$$

L'acide azotique l'attaque énergiquement.

Le sel d'argent est réduit à 60 degrés avec production d'essence d'amandes amères.

Le chlore transforme d'abord le dioxindol, en solution aqueuse saturée, en petites aiguilles jaunes de chlorodioxindol, $C^{16}H^6ClAzO^4$, puis en paillettes verdâtres de dichlorodioxindol, $C^{16}H^5Cl^2AzO^4$.

Le brome donne de même du bibromodioxindol, $C^{16}H^5Br^2AzO^4$, en paillettes orangées; et, en concentrant l'eau mère, on obtient de beaux cristaux de monobromodioxindol, $C^{16}H^6BrAzO^4$.

Ce dernier corps est fusible à 165 degrés, en un liquide violet : cette teinte se manifeste à partir de 130 degrés.

Par action ménagée de l'acide azoteux on a du nitrosodioxindol dont la solution dans l'ammoniaque étendue laisse, par évaporation, un composé de formule :

$$C^{16}H^5(AzH^4)(AzO^2)AzO^4 + HO.$$

On attribue généralement au dioxindol la formule atomique de constitution :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}{}_{(1)}CH(OH)\\ {}_{(2)}AzH\end{matrix}\right\rangle CO,$$

qui en fait l'anhydride intérieur de l'acide orthoamidophénylglycollique. Cette constitution n'est point synthétiquement confirmée.

Nitrosodioxindol, $C^{16}H^6(AzO^2)O^4$. — L'acide azotique donne plusieurs produits différents; par action ménagée, il donne du nitrosodioxindol; une action plus marquée mène à l'éther éthylbenzoïque.

Préparation. — On prend 10 parties d'alcool absolu qu'on sature d'acide azoteux et on ajoute une solution alcoolique concentrée de 1 partie de dioxindol, puis 5 parties de carbonate de potasse pulvérisé suspendu dans l'alcool absolu.

On agite jusqu'à coloration rouge, on filtre et on lave à l'alcool absolu. Le résidu, mélange de nitrosodioxindol et de potasse, est dissous dans l'eau, d'où on le précipite par l'acide chlorhydrique.

Propriétés. — C'est un corps cristallisable en aiguilles recourbées, fusible entre 300 et 310 degrés; sublimable à 310 degrés.

Le brome le transforme en dibromonitrosodioxindol :

$$C^{16}H^4Br^2(AzO^2)AzO^4 + 3H^2O^2.$$

Un mélange de potasse et de sulfate ferreux donne de l'azodioxindol :

$$C^{16}H^6Az^2O^4.$$

Au dioxindol se rattachent :

L'*acétyle-dioxindol*, $C^{16}H^5AzO^4(C^4H^3O^2)$, obtenu en chauffant le dioxindol et l'anhydride acétique. Après réaction, on additionne d'alcool, on évapore, on reprend par l'eau et on décolore au noir animal. Prismes fusibles à 127 degrés, insolubles dans l'éther de pétrole.

Par dissolution dans l'eau de baryte, précipitation sulfurique de la baryte et épuisement par l'éther, on a l'acide acétyl-hydrindique (de Suida, *Ber.*, 1879, p. 1327).

Le *chlorure de chloroxindol*,

$$\text{At...}\ C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CCl \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CCl,$$

résulte de l'action de deux parties de chlorure de phosphore dissous dans l'oxychlorure sur 1 partie d'oxindol.

Le produit de la réaction, traité par l'éther, est versé dans de l'eau contenant du carbonate de chaux en suspension. Après évaporation de l'éther, le liquide est distillé dans un courant de vapeur d'eau.

Il passe des gouttelettes huileuses qui bientôt cristallisent. Ces cristaux, à odeur d'indol, fondent à 103-104 degrés, sont solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et la solution de potasse.

Le zinc et la potasse fondante transforment ce chlorure en indol; l'acide iodhydrique donne du retinindol (Baeyer).

Chauffé à 100 degrés en solution alcoolique avec de l'iodure de méthyle et de la soude, il donne du *méthyldichlorindol*, que l'on obtient quand, après avoir séparé l'iodure de sodium formé, on distille dans un courant de vapeur d'eau. On a ainsi une huile qui cristallise; les cristaux fondent à 58-59 degrés, sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool (Baeyer, *Ber.*, 1882, p. 786).

TRIOXINDOL, OU ACIDE ISATIQUE.

Éq... $C^{16}H^7AzO^6$.
At... $C^8H^7AzO^3$.

SYN. — *Acide ortho-amido-phénylglyoxylique.*

Formation. — 1° C'est le produit d'hydratation de l'isatine qui semble en être l'anhydride :

$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^4}_{\text{Isatine.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{16}H^7AzO^6}_{\text{Trioxindol.}}$$

Et, en effet, la déshydratation du trioxindol s'effectue sous l'influence de l'acide chlorhydrique; car, en versant de l'acide chlorhydrique dans une dissolution d'isatate de potasse, il se sépare, au bout de quelque temps, des cristaux d'isatine, $C^{16}H^7AzO^6 - H^2O^2 = C^{16}H^5AzO^4$.

Pour obtenir l'acide isatique en partant de l'isatine, on fait donc bouillir l'isatine dans un alcali étendu. Par l'acétate de plomb, on transforme l'isatate alcalin en isatate de plomb.

2° On réduit par l'hydrate ferreux une solution alcaline d'acide orthonitrophénylglyoxylique.

Préparation. — Quand on veut isoler l'acide isatique, on prépare de préférence le sel de plomb. L'isatate de plomb est séparé, lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré.

La solution filtrée est évaporée dans le vide à la température ordinaire.

Propriétés. — Cet acide est très peu stable; quand on tente de l'isoler d'un de ses sels alcalins, il se transforme en isatine. Préparé avec le sel de plomb, c'est une poudre blanche, floconneuse, qui, en solution aqueuse, donne de l'isatine si on chauffe même légèrement.

Un autre fait vient lier complètement le trioxindol et l'isatine, c'est que la solution violette de l'isatine dans les alcalis devient jaune à l'ébullition en se transformant en isatate, réaction inverse de celle qui de l'acide isatique nous a donné l'isatine.

Il en est de même des produits de substitution de l'isatine, tels que les dérivés chlorés ou bromés; car, en présence de la potasse, ils donnent des acides isatiques chlorés ou bromés, aussi peu stables que le trioxindol à l'état de liberté.

Le trioxindol ou acide isatique se combine avec les bases pour former des sels ou isatates.

DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DE L'ACIDE ISATIQUE. — ISATATES

La composition générale des isatates est, d'après Laurent, $C^{16}H^{6}MAzO^{6}$, M se substituant à H, ou, si l'on veut, $C^{16}H^{6}AzO^{5}MO$.

Le *sel d'ammoniaque* ne paraît pouvoir exister qu'en dissolution, car, par la dessiccation, il dégage de l'eau et se transforme en isamate.

Isatate de potasse, $C^{16}H^{6}KAzO^{6}$. — Il se forme lorsque après avoir versé sur de l'isatine une solution concentrée de potasse (ce qui donne à froid une solution rouge violet foncé) on étend d'eau et on fait bouillir. La liqueur devient alors jaune pâle. En évaporant, on obtient des cristaux légèrement jaunâtres d'isatate de potasse.

Avec le chlorure de baryum en dissolution concentrée, il se sépare de l'isatate de baryte peu soluble; avec l'acétate de plomb, il se forme un précipité jaune floconneux passant peu à peu au rouge.

Isatate de baryte, $C^{16}H^{6}BaAzO^{6}$. — Il s'obtient en paillettes peu solubles en faisant bouillir l'isatine et l'eau de baryte, ou par double décomposition, comme il vient d'être dit à propos de l'isatate de potasse.

Isatate d'argent, $C^{16}H^{6}AgAzO^{6}$. — Il s'obtient en mélangeant des solutions concentrées et bouillantes d'azotate d'argent et d'isatate de potasse. Sel soluble dans l'eau et cristallisant en beaux prismes jaunes.

DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS DE L'ACIDE ISATIQUE

Acide chlorisatique, $C^{16}H^{6}ClAzO^{6}$.—Cet acide ne peut être obtenu en liberté, car, si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à un chlorisatate de potasse, il se précipite de la chlorisatine.

D'une façon générale, les chlorisatates s'obtiennent par double décomposition avec le sel de potasse.

Chlorisatate de potasse, $C^{16}H^{5}KClAzO^{6}$. — Il se prépare en mélangeant des solutions chaudes et moyennement concentrées de chlorisatine et de potasse caustique. Il se produit une teinte rouge foncé, qui est remplacée ensuite par une teinte jaune pâle. Par refroidissement, ou par refroidissement et concentration, selon le degré de la liqueur, il se sépare des cristaux qu'on purifie dans l'alcool.

Ce sel présente la forme de paillettes brillantes jaune clair ou d'aiguilles quadrilatères aplaties, solubles dans l'eau et d'une saveur amère. Sous l'influence de la chaleur, il se décompose subitement.

Chlorisatate de baryte, $C^{16}H^{5}BaClAzO^{6} + HO$ et $3HO$. — Deux solutions

chaudes de chlorisatate de potasse et de chlorure de baryum étant mélangées donnent tantôt des aiguilles jaune pâle, groupées en faisceaux, $C^{16}H^5BaClAzO^6.HO$, tantôt des feuillets jaune foncé, brillants, $C^{16}H^5BaClAzO^6. 3\,HO$.

Ces deux corps, chauffés à 150-160 degrés, donnent $C^{16}H^5BaClAzO^6$.

Chlorisatate de chaux. — Sel semblable au sel de baryte.

Chlorisatate de magnésie et d'alumine. — Sels très solubles, car ils ne se forment point par double décomposition avec le sel de potasse.

Chlorisatate de zinc, de cadmium, de nickel. — Précipités jaunes; celui de nickel se forme au bout de quelque temps, est jaunâtre et cristallin.

Chlorisatate de cuivre. — Précipité bien jaunâtre, teinte de sesquioxyde de fer hydraté, devenant peu à peu rouge-sang, pesant et grenu.

Chlorisatate de bismuth. — Précipité jaune orange foncé.

Chlorisatate de fer (chlor. ferrique). — Précipité rouge brun, obtenu avec une solution d'alun de fer. Le sulfate ferreux ne précipite pas le chlorisatate de potasse.

Chlorisatate de plomb, $C^{16}H^5PbClAzO^6 + H^2O^2$. — Le chlorisatate de potasse donne, avec l'azotate ou l'acétate de plomb, un précipité jaune gélatineux qui, par agitation, devient floconneux et écarlate. Cette teinte écarlate est aussi belle que celle du biiodure de mercure.

Le changement dans les propriétés du précipité est dû, comme on peut le constater au microscope, à la transformation d'un corps sans indice de cristallisation et qui est jaune en cristaux semblables à des végétations dendritiques rouges. A 160 degrés, le chlorisatate de plomb perd H^2O^2.

Chlorisatates mercurique et mercureux. — Précipités jaunes.

Chlorisatate d'argent, $C^{16}H^5AgClAzO^6$. — Précipité jaune clair, cristallisant par le refroidissement en aiguilles jaune clair, avec végétations dendritiques jaunâtres.

Acide bichlorisatique, $C^{16}H^5Cl^2AzO^6$. — Si à une solution d'un bichlorisatate on ajoute un acide minéral, il se précipite de l'acide bichlorisatique qui est jaune. Cet acide est plus stable que l'acide chlorisatique, mais il se décompose cependant, même dans le vide et à basse température, en eau et bichlorisatine.

La transformation en bichlorisatine s'obtient en chauffant à 60 degrés une solution d'acide bichlorisatique.

Bichlorisatate de potasse, $C^{16}H^4KCl^2AzO^6 + H^2O^2$. — Ce sel se forme lorsqu'on dissout la bichlorisatine dans la potasse, ce qui donne une liqueur rouge foncé qui, sous l'influence de la chaleur, devient jaune. Après refroidissement, il se dépose une masse de lamelles jaunes et brillantes qu'on purifie par distillation dans l'alcool. Ces cristaux contiennent H^2O^2, qu'ils perdent à 130 degrés. Le sel cristallisé dans l'alcool absolu paraît contenir seulement 1 équivalent d'eau.

Il se décompose par la chaleur avec une sorte d'explosion.

Bichlorisatate de baryte, $C^{16}H^4BaCl^2AzO^6 + H^2O^2$. — Ce sel forme des aiguilles jaune doré et brillantes contenant 5,5 pour 100 d'eau.

Bichlorisatate de cuivre, $C^{16}H^4CuCl^2AzO^6$. — Précipité formé par action du bichlorisatate de potasse sur l'azotate ou le sulfate de cuivre. Ce précipité,

d'abord rouge brun, devient jaune verdâtre, puis cramoisi, par suite de la cristallisation du sel.

Bichlorisatate de plomb. — Précipité jaune. Il est différencié du chlorisatate de plomb en ce qu'il ne change point de couleur.

Bichlorisatate d'argent, $C^{16}H^4AgCl^2AzO^6$. — Précipité jaune clair soluble dans beaucoup d'eau bouillante, et formé en faisant réagir l'un sur l'autre le bichlorisatate de potasse et l'azotate d'argent.

Par refroidissement de la solution aqueuse bouillante, il cristallise en aiguilles jaunes, transparentes, et groupées en aiguilles qui, chauffées à l'air, donnent un sublimé d'isatine bichlorée.

Acide bromisatique, $C^{16}H^6BrAzO^6$. — Cet acide se produit par action des alcalis sur la bromisatine. C'est ainsi que la potasse donne du bromisatate de potasse.

Acide bibromisatique, $C^{16}H^5Br^2AzO^6$. — Cet acide est le précipité jaune qui se forme lorsqu'on décompose par l'acide chlorhydrique une solution concentrée de bibromisatate de potasse.

Cet acide est soluble dans un excès d'eau, ce qui fait que, lors de la préparation, on doit opérer avec des solutions concentrées.

Par la dessiccation, même dans le vide, il se transforme en bibromisatine.

Bibromisatate de potasse, $C^{16}H^4KBr^2AzO^6 + H^2O^2$. — On abandonne à lui-même un mélange de bibromisatine et de potasse dissoutes. Il se décolore peu à peu et dépose, au bout d'un certain temps, des cristaux aiguillés jaune-paille, brillants et moins solubles que ceux de bichlorisatate de potasse.

On peut, avec ce sel, obtenir les autres bibromisatates métalliques en opérant comme on l'a fait pour préparer le bichlorisatate.

L'acide sulfureux donne du bibromisatosulfite de potassium.

DÉRIVÉS SUBSTITUÉS ACIDES DE L'ACIDE ISATIQUE

ACIDE ACÉTYLISATIQUE.

$$\text{At...}\quad C^6H^4 \begin{cases} CO.COOH \\ AzH.C^2H^3O. \end{cases}$$

On dissout l'acétylisatine dans la soude froide et étendue, puis on neutralise par l'acide sulfurique. Corps s'altérant rapidement en solution alcaline et cristallisant en aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

ACIDE ACÉTYLHYDRINDIQUE.

$$At\ldots\ C^6H^4\begin{cases}CH.OH.COOH\\AzH.C^2H^3O.\end{cases}$$

Il est obtenu par hydrogénation, en faisant agir l'amalgame de sodium sur l'acide acétylisatique. La solution concentrée est précipitée par l'acétate de plomb, et le sel de plomb est décomposé par l'hydrogène sulfuré.

On le forme aussi en dissolvant l'acétyldioxindol dans l'eau de baryte et en précipitant la solution par l'acide sulfurique.

Aiguilles incolores, disposées en étoiles, solubles dans l'eau, l'alcool, le chloroforme et l'acide acétique, fusibles à 142 degrés.

Avec l'acide chlorhydrique, il ne régénère pas l'anhydride correspondant à l'isatine (Suida).

ACIDE ACÉTYLBROMISATIQUE.

$$At\ldots\ C^6H^3Br\begin{cases}CO.COOH\\AzH.C^2H^3O.\end{cases}$$

Il est préparé avec l'acétylbromisatine.

Aiguilles fusibles, avec décomposition partielle, à 178-180 degrés.

L'acide sulfurique lui enlève le groupe acétyle (Baeyer).

ACIDE ISATIQUE ISOMÈRE.

ACIDE MÉTA-ISATIQUE, OU MÉTA-AMIDOPHÉNYLGLYOXYLIQUE.

$$At\ldots\ C^6H^4\begin{cases}CO.COOH\\AzH^2.\end{cases}$$

Il s'obtient en réduisant par le sulfate ferreux l'acide métanitrophénylglyoxylique.

Corps soluble dans l'eau bouillante, qui, par refroidissement, abandonne des prismes incolores, insolubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine.

Il jaunit à 160 degrés et fond, en se décomposant, à 270-280 degrés.

Le *chlorhydrate* de cet acide, $C^{12}H^4.AzH^2.C^4HO^6.HCl$, est soluble dans l'eau et cristallisable en prismes plats, brillants et groupés en étoiles.

Le *chloroplatinate* est en masses cristallines, jaune brun. Il donne, en présence d'acide sulfurique et de benzine, une combinaison bleue (Claisen et Thompson).

Le *sel de baryum* est soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel d'argent* $C^{16}H^{6}AgAzO^{6}$ est un précipité caillebotté qui peu à peu devient cristallin.

INDOL.

Éq... $C^{16}H^{7}Az$.

At... $C^{8}H^{7}Az = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} CH \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CH$.

L'indol, pouvant être considéré comme le noyau fondamental des composés indigotiques, présente de ce fait une importance spéciale.

Formation. — 1° Il dérive de l'indigotine ou de l'isatine par des réductions successives.

2° C'est le produit ultime obtenu en réduisant tous les composés de la série indigotique, soit qu'on parte de l'indigotine, soit qu'on parte de l'oxindol dérivé immédiat de l'acide phénylacétique.

3° Il se forme dans la putréfaction des matières albuminoïdes;

4° Dans la décomposition pyrogénée de l'éthylaniline, de la diéthylorthotoluidine et d'autres amines aromatiques. Ces décompositions pyrogénées en fournissent des quantités notables;

5° Il est obtenu dans la décomposition et la réduction de l'acide orthonitrocinnamique, et quand on fond le carbostyryle avec la potasse;

6° En décomposant par la poudre de zinc l'éthylène-diamine (Prudhomme);

7° Par action de la potasse fondante et de la limaille de fer sur le pyrrol, et la binitronaphtaline (Baeyer et Emmerling);

8° Par distillation de l'acide leucolique additionné de glycérine (Dewar) :

$$C^{18}H^{9}AzO^{6} = C^{16}H^{7}Az + H^{2}O^{2} + C^{2}O^{4};$$

9° Quand on chauffe de l'acide acrydique avec de la chaux; comme produit secondaire, vers la fin de l'opération, on a de l'indol (Græbe et Caro);

10° Dans la digestion pancréatique de différentes matières albuminoïdes. Le rendement en indol est faible; l'albumine qui en fournit le plus rend environ 5 millièmes (Engler et Janecke, Nencki, Waelchli).

La présence de bactéries serait nécessaire pour la production de l'indol dans la fermentation pancréatique. L'indol serait un produit de putréfaction et non un produit de fermentation (Kühne).

11° Il existe en petite quantité dans les excréments humains, en moindre dans ceux des herbivores. Brieger a indiqué un procédé pour l'en extraire (*Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XVII, p. 124).

Préparation. — 1° La putréfaction des matières albuminoïdes donne de l'indol. Leur dédoublement sous l'influence du suc pancréatique est la méthode qui permet de le préparer le plus facilement. On chauffe au bain-marie à 40 ou 55 degrés, pendant soixante à soixante-dix heures, 300 grammes d'albumine dissoute dans 4,5 litres d'eau et additionnée de 350 grammes de pancréas de bœuf débarrassé du sang et de la graisse ; on filtre, on acidule le liquide par l'acide acétique, on distille au quart du volume, soit 1 litre et demi environ ; on neutralise par la chaux le liquide distillé. Ce liquide est alors filtré et agité avec de l'éther. L'éther est séparé, éliminé par distillation et il reste l'indol, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau (M. Nencki).

2° L'indol se forme lorsqu'on fait bouillir l'indigo avec l'étain et l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il soit transformé en une poudre brunâtre, puis qu'on distille cette poudre avec un excès de zinc pulvérisé.

On opère comme il suit : l'indigo est d'abord épuisé par l'alcool, puis on fait agir sur lui l'étain et l'acide chlorhydrique jusqu'à formation d'une poudre brunâtre. Cette poudre est lavée, séchée, et mélangée avec un excès de zinc en poudre. La distillation de ce mélange donne une huile épaisse qu'on lave à l'acide chlorhydrique étendu. Elle est ensuite distillée dans un courant de vapeur surchauffée et placée dans le vide sulfurique. Les cristaux se séparent alors en croûtes cristallines que l'on fait dissoudre et recristalliser.

3° On fait passer rapidement des vapeurs de diéthylorthotoluidine dans un tube de porcelaine rempli de pierre ponce et chauffé au rouge. Le liquide obtenu est additionné d'une lessive de soude et distillé à la vapeur tant que les produits de condensation présentent la réaction caractéristique de l'indol, réaction qui est indiquée plus loin. Le liquide condensé est agité avec de l'éther ; l'éther séparé est agité avec de l'acide chlorhydrique et le tout est épuisé par l'éther de pétrole. A la ligroïne on ajoute de l'acide picrique en solution dans la benzine et l'indol précipite sous forme de picrate insoluble dans ce milieu liquide. Le picrate, séparé, est lavé à la ligroïne, recristallisé dans la benzine et finalement décomposé par l'ammoniaque. L'indol mis en liberté est purifié par cristallisation dans l'eau ou dans l'éther de pétrole.

4° On a de l'indol en faisant passer de l'oxindol en vapeur sur du zinc en poudre chauffé.

5° L'acide orthonitrocinnamique en donne en présence de tournure de fer et de lessive de potasse :

$$C^{18}H^7AzO^8 + 2H^2 = C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^{16}H^7Az.$$

6° On fond le carbostyryle avec la potasse. La réaction est :

$$C^{18}H^7AzO^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + H^2 + C^{16}H^7Az.$$

Propriétés. — L'indol cristallise dans l'eau en grandes feuilles incolores, dans la ligroïne en lames brillantes et courbes ressemblant à de l'acide benzoïque ; il est fusible à 52 degrés. Il s'altère en distillant vers 245-246 degrés, mais peut être entraîné par la vapeur d'eau. Son odeur est désagréable et rappelle celle de la naphtylamine.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther et les carbures, assez soluble dans l'eau chaude; il se sépare par le refroidissement en gouttelettes huileuses qui cristallisent ensuite.

C'est une base très faible donnant avec l'acide chlorhydrique un sel peu soluble qui fournit de nouveau de l'indol par l'ébullition avec l'eau.

La solution aqueuse, additionnée d'une petite quantité d'acide nitrique fumant, se colore en rouge-sang intense et laisse déposer, au bout de peu de temps, un dérivé nitrosé rouge formé de fines aiguilles. Ce dérivé est ramené par une quantité suffisante d'eau ou par les alcalis à l'état d'indol.

Cette réaction caractéristique de l'indol peut être effectuée dans des conditions différentes : une solution aqueuse d'indol est traitée par l'acide azoteux (dégagé d'un azotite par addition d'un peu d'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu), et il se forme un précipité de *nitrate de nitroso-indol*:

$$C^{32}H^{13}(AzO^2)Az^2.AzHO^6.$$

Le précipité se fait mieux par addition à la solution aqueuse d'indol d'un peu d'acide azotique fumant.

La réaction de l'acide azoteux ou d'un azotite, en présence d'un peu d'acide étendu, est très sensible; des traces d'indol colorent le liquide en rouge.

L'acide chromique précipite les solutions aqueuses d'indol en brun violet foncé; le chlorure ferrique en gris verdâtre; un courant d'ozone forme un peu d'indigo.

Comme tous les corps de la série indigotique, l'indol est un orthodérivé; on connaît un *isomère de l'indol*, dont le point de fusion est plus élevé (89-91 degrés), et qui, traité par l'ozone, ne donne point d'indigo. Il s'obtient en chauffant l'albumine avec de la potasse caustique en excès.

ISO-INDOL.

Un isomère de l'indol, l'iso-indol, s'obtient en traitant l'acétate de benzoylecarbinol par l'ammoniaque alcoolique. Les meilleurs rendements sont obtenus en traitant le chloro ou le bromoacétophénone par l'ammoniaque alcoolique. Par refroidissement, des cristaux rouges se séparent; ils sont impurs, et l'impureté qui les accompagne est enlevée par l'éther.

Après traitement par l'éther, on les fait recristalliser en les reprenant par l'alcool bouillant.

L'iso-indol est en cristaux plats, incolores, soyeux, fusibles à 194-195 degrés et sublimables.

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique. La densité de vapeur a été trouvée expérimentalement égale à 6,1, ce qui répond a une valeur intermédiaire entre $C^{16}H^7Az$ et $C^{32}H^{14}Az^2$. Cependant on paraît avoir des raisons pour admettre la formule $C^{16}H^7Az$ (Staedel et Rugheimer, *Ber.*, 1876, p. 563; Staedel et Kleinschmidt, *Ber.*, 1880, p. 836).

PSEUDO-INDOL.

On a qualifié pseudo-indol le produit de l'action de la potasse fondante sur les albuminoïdes, produit qui, par Engler et Janecke, était désigné sous le nom d'indol. D'après Nencki, ce pseudo-indol est en réalité un mélange d'indol et de scatol (Nencki, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XVII, p. 97).

On connaît encore un composé répondant à la même formule élémentaire que l'indol. Ce composé a été nommé indoline et l'indoline est un polymère de l'indol.

Nous allons en indiquer les conditions de formation et les principales propriétés.

Polymère de l'indol.

INDOLINE.

Éq... $C^{32}H^{14}Az^2$.
At... $C^{16}H^{14}Az^2$.

Formation. — On chauffe à 180 degrés de l'indigo blanc et de la poudre de zinc.

Préparation. — 1 partie d'indigo bleu, réduite par 2 parties d'hydrate de baryte en solution concentrée, est chauffée, pendant quarante-huit heures, à 180 degrés avec 1 p. 5 de poudre de zinc. On élimine ensuite la baryte, et le produit insoluble est épuisé par l'alcool; l'extrait alcoolique desséché est chauffé avec de la poudre de zinc dans un creuset de porcelaine, et de longues aiguilles jaunâtres se subliment.

Il est plus avantageux de sublimer avec la poudre de zinc le composé jaune obtenu par action de l'hydrosulfite alcalin à 180 degrés sur l'indigotine (Schutzenberger).

Propriétés. — Corps en longs cristaux jaunâtres, ressemblantà l'anthraquinone, ou lamelles minces absolument semblables à l'anthracène sublimée. L'indoline est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther avec une fluorescence bleue. Elle se combine à 1 molécule d'acide picrique en donnant un *picrate* jaune bien cristallisé.

On a attribué à l'indoline la formule schématique suivante :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH.CH.AzH \\ AzH.CH.CH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4.$$

INDOINE.

Éq... $C^{64}H^{20}Az^4O^{10}$.
At... $C^{32}H^{20}Az^4O^5$.

L'indoïne est une matière colorante bleue qui ressemble à l'indigotine, mais qui renferme 1 équivalent d'oxygène en plus pour la formule $C^{32}H^{10}Az^2O^4$.

Formation. — L'acide orthonitrophénylpropiolique, réduit en solution alcaline par les sulfures, les sulhydrates alcalins, ou d'autres réducteurs, donne du gaz carbonique, de l'oxygène et de l'indigotine.

Mais l'acide orthonitrophénylpropiolique en solution sulfurique concentrée sous l'influence du sulfate ferreux, donne :

$$4(C^{18}H^5AzO^8) = 4C^2O^4 + 3O^2 + \underbrace{C^{64}H^{20}Az^4O^{10}}_{\text{Indoïne.}}.$$

L'indogène ou l'acide indogénique, ajouté à l'acide orthonitrophénylpropiolique en solution sulfurique, donne immédiatement de l'indoïne :

$$\underbrace{3(C^{16}H^7AzO^2)}_{\text{Indogène.}} + 5(C^{18}H^5AzO^8) = 5C^2O^4 + 2(C^{64}H^{20}Az^4O^{10}) + 3H^2O^2.$$

Préparation. — L'indoïne étant formée avec le sulfate ferreux et l'acide sulfurique, on précipite par l'eau le liquide bleu; le précipité lavé à l'eau est épuisé par l'alcool et le chloroforme.

Propriétés. — Comme l'indigotine, l'indoïne subit l'influence des réducteurs alcalins et se dissout. Elle fournit ainsi une liqueur utilisable en teinturerie.

L'acide sulfurique la dissout en donnant une liqueur bleue, mais sans s'y combiner aussi facilement qu'à l'indigotine pour donner un dérivé sulfoné.

OXINDOL.

Éq... $C^{16}H^7AzO^2$.
At... $C^8H^7AzO = C^6H^4\left\langle \begin{matrix} CH^2 \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CO$.

L'oxindol est isomère avec l'indoxyle.

Formation. — L'oxindol se forme quand on traite l'acide orthonitrophénylacétique par l'étain et l'acide chlorhydrique. L'étain est précipité par l'hydrogène sulfuré ; après filtration et concentration, on porte à l'ébullition le liquide

additionné de carbonate de baryte, et on épuise par l'éther qui, après évaporation, abandonne l'oxindol.

Ce mode de formation établit la formule de constitution (Baeyer).

On obtient encore l'oxindol en réduisant l'acide acétylhydrindique par l'amalgame de sodium ou l'iode et le phosphore (Suida).

Pour l'obtenir synthétiquement au moyen de l'acide phénylacétique $C^{16}H^8O^4$, on traite cet acide par l'acide nitrique ; il se produit plusieurs dérivés nitrés, entre autres l'acide orthonitrophénylacétique, $C^{16}H^7(AzO^4)O^4$, qui, sous l'influence des agents réducteurs, se transforme en un acide-alcali correspondant, l'acide orthonitrophénylacétamique, dit aussi orthoamidophénylacétique, $C^{16}H^6(AzH^3)O^4$, lequel se transforme en un anhydride $C^{16}H^7AzO^2$, quand on le précipite par un acide de ses sels en solution aqueuse. Cet anhydride est l'oxindol.

Préparation. — Pour préparer l'oxindol, on utilise l'isatine; on opère comme il suit : on dissout l'isatine dans 100 fois son poids d'eau et l'on introduit dans la solution de l'amalgame de sodium peu à peu et en ayant soin de maintenir la solution faiblement acide, ce qui s'obtient en ajoutant de l'acide chlorhydrique. On fait des additions successives d'acide chlorhydrique pour arriver à ce résultat et l'on chauffe au bain-marie.

On constate que la transformation est complète quand le liquide est jaune et reste jaune même quand la réaction est alcaline.

On neutralise alors l'acide chlorhydrique et l'on évapore jusqu'à production de gouttelettes huileuses.

Il suffit d'abandonner la liqueur à elle-même et l'oxindol cristallise.

On sépare les eaux mères dont on peut retirer de nouveaux cristaux qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

L'acide phénylacétique, traité par l'acide azotique fumant, acide à 1,5, donne deux ou trois dérivés nitrés.

L'acide orthonitré est fusible à 98 degrés, l'acide paranitré à 114 degrés. L'acide ortho seul interviendra dans les réactions devant donner de l'oxindol; mais, l'acide para ne gênant point, on ne les sépare pas. Ces deux acides sont donc réduits par l'étain et l'acide chlorhydrique. La réaction terminée, la liqueur est étendue d'eau, l'étain est précipité par HS gazeux, la solution filtrée et chauffée avec du carbonate de chaux. L'acide paramidophénylacétique donne un sel de chaux, mais l'acide ortho subissant une déshydratation donne de l'oxindol, qu'on enlève avec de l'éther :

$$\text{At...}\ C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2.COOH_{(1)} \\ AzH^2_{(2)} \end{matrix} \right. = H^2O + C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2.CO \\ \quad | \\ AzH. \end{matrix} \right.$$

Propriétés. — L'oxindol se présente sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à 120 degrés, ou en cristaux en forme de plumes ; il distille en petite quantité sans décomposition à haute température.

Il fond dans l'eau bouillante et s'y dissout ; par refroidissement, il cristallise ;

mais, si l'on évapore la solution aqueuse au contact de l'air, il s'oxyde partiellement en redonnant du dioxindol, $C^{16}H^7AzO^4$.

Traité par le zinc en poudre au rouge sombre, il se change en indol.

Il se combine, comme le dioxindol, soit aux bases, soit aux acides, en donnant des sels cristallins. En solution aqueuse très étendue, l'acide nitreux le transforme en nitroso-oxindol, $C^{16}H^6(AzO^2)AzO^2$, qui cristallise en longues aiguilles jaune d'or, peu solubles dans l'eau.

L'acide nitrique donne de même du nitro-oxindol, qui est changé, par les réducteurs, en amido-oxindol, $C^{16}H^8Az^2O^2$. Enfin ce dernier, oxydé par le perchlorure de fer ou l'acide azoteux, donne l'isatine, $C^{16}H^5AzO^4$, c'est-à-dire l'anhydride du trioxindol.

Par réduction de l'isatine on peut revenir au dioxindol.

INDOXYLE.

Éq... $C^{16}H^7AzO^2$..

At... $C^8H^7AzO = C^6H^4 \langle {C.OH \atop AzH} \rangle CH.$

L'indoxyle, isomère de l'oxindol, représente un dérivé hydroxylé de l'indol et sa formule de constitution paraît résulter de son mode de formation et de ses réactions; aucune réaction simple ne permet cependant de passer de l'indoxyle à l'indol.

Formation. — On l'obtient en partant de l'acide indoxylique, $C^{18}H^7AzO^6$ (Baeyer).

Lorsqu'on chauffe l'acide indoxylique jusqu'à son point de fusion, il se produit un dégagement tumultueux de gaz carbonique et l'on obtient une huile brune un peu soluble dans l'eau chaude à laquelle elle communique une fluorescence vert jaunâtre. Le même produit se forme en faisant bouillir l'acide indoxylique avec l'eau. Cette huile, non volatile avec la vapeur d'eau, n'a pu être analysée à cause de son instabilité. Baeyer admet qu'elle représente de l'acide indoxylique qui a perdu 1 molécule de gaz carbonique; elle répondrait donc à la formule $C^{16}H^7AzO^2$:

$$\underbrace{C^{18}H^7AzO^6}_{\text{Acide indoxylique.}} - C^2O^4 = \underbrace{C^{16}H^7AzO^2}_{\text{Oxindol ou indoxyle.}}.$$

L'acide isatogène-sulfureux, traité par le zinc et l'ammoniaque, donne de l'oxindol (Baeyer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1880, p. 1742).

Propriétés. — L'indoxyle dérivé de l'acide indoxylique par perte de C^2O^4 jouit de propriétés faiblement acides et basiques; ses solutions alcalines, exposées à l'air, forment de l'indigotine en abondance. Le perchlorure de fer y produit un précipité blanc; mélangé à de l'acide chlorhydrique, le perchlorure de fer précipite des solutions d'indoxyle de l'indigotine.

Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés n'ont qu'une faible action sur l'indoxyle ; l'acide chlorhydrique dilué donne un corps rouge, amorphe.

Une solution d'indoxyle ou d'acide indoxylique dans l'acide sulfurique concentré, additionnée d'acide orthonitrophénylpropiolique, donne déjà à froid de l'indoïne ; par addition d'acide orthonitrophénylpropiolique à une solution d'indoxyle ou d'acide indoxylique dans le carbonate de soude, il se produit, lorsqu'on chauffe la liqueur, de l'indigotine.

En ajoutant du carbonate de soude à une solution alcoolique d'indoxyle et d'isatine, il se sépare de l'*indirubine* en aiguilles rouge brun. La bromo-isatine étant substituée à l'isatine, il se forme une substance bromée cristallisée en longues aiguilles, de formule $C^{32}H^9BrAz^2O^4$.

L'indirubine résulte donc de l'union de 1 molécule d'indoxyle et de 1 molécule d'isatine.

Acide indoxylsulfurique, $C^{16}H^6AzO^2S^2O^6H$. — Cet acide est très instable ; son sel de potasse est, au contraire, très stable. Il existe dans l'urine humaine et avait été confondu avec l'indican. Il se produit en grande quantité après ingestion d'indol ; il se forme quand on traite l'indoxyle en solution dans la potasse concentrée par le pyrosulfate de potasse (Baeyer, *Ber.*, 1880, p. 1742).

Son sel de potasse cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, brillantes, dont la formule est $C^{16}H^6AzS^2O^8K$. Ce sel est soluble dans l'eau, neutre, et décomposable par la chaleur à 120 degrés. Chauffé au contact de l'air, il donne des vapeurs d'indigo. Les oxydants le transforment en indigo. La baryte le dédouble en donnant de l'aniline (Baumann et Tiemann, *Ber.*, 1879, p. 1099 ; — 1880, p. 408 et 1192).

Nitroso-indoxyle. — Le nitroso-indoxyle :

$$\text{At} \ldots C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(OH) \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C(AzO),$$

résulte de l'action de l'acide nitreux sur l'acide éthylindoxylique. C'est un acide bibasique faible, cristallisant dans l'alcool en aiguilles jaune d'or, qui se décomposent à 200 degrés.

Il ne présente point les réactions des nitrosamines et par réduction donne un amido-indoxyle qui est transformé par les oxydants en isatine.

L'*éther éthylé* :

$$\text{At} \ldots C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(OC^2H^5) \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C(AzO),$$

est en lamelles jaune brun, fusibles à 135 degrés, solubles dans la soude étendue en donnant une solution violette. Avec le nitrate d'argent, cette solution donne un précipité violet (Baeyer, *Ber.*, 1882, p. 775).

Éthylindoxyle :

$$\text{At} \ldots C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} OC^2H^5 \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CH,$$

résulte de la fusion de l'acide éthylindoxylique. Huile incolore, volatile avec la

vapeur d'eau, à odeur d'indol. Il s'oxyde en solution acide et donne de l'indigo (Baeyer, *Ber.*, 1879, p. 1742).

L'*isomère :*

$$\text{At...}\quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C(OC^2H^5)\\AzH\end{matrix}\right\rangle CH,$$

est en prismes jaunes, fusibles à 84-85 degrés (voy. Baeyer, *Ber.*, 1880, p. 775).

CONSTITUTION DE L'OXINDOL

La constitution de l'oxindol semble être établie d'après son mode de synthèse : il serait un anhydride intérieur de l'acide orthamidophénylacétique.

Quoi qu'il en soit de cette constitution, par les réactions suivantes on peut passer de l'oxindol à l'indigotine.

L'oxindol avec l'acide azoteux donne du nitroso-oxindol.

Le nitroso-oxindol est réduit et transformé en dérivé amidé, l'amido-oxindol.

Le chlorhydrate d'amido-oxindol, oxydé par le chlorure ferrique, donne de l'isatine. De l'isatine on passe à l'indigotine.

On a supposé que l'oxindol est :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}AzH\\CH^2\end{matrix}\right\rangle CO;$$

mais, au moment de la déshydratation, il peut se produire des changements intramoléculaires susceptibles de conduire à un groupement différent, qui peut être :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\Az\end{matrix}\right\rangle CH,$$

$$\text{ou}\quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH\\AzH\end{matrix}\right\rangle C(OH),$$

$$\text{ou encore}\quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\AzH\end{matrix}\right\rangle CH.$$

Dans la série indigotique prennent encore place les composés qui suivent :

ACIDE INDOXYLIQUE.

$$\text{Éq...}\quad C^{18}H^7AzO^6.$$
$$\text{At...}\quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C.OH\\AzH\end{matrix}\right\rangle C.CO^2H.$$

On l'obtient en saponifiant son éther par la soude en fusion à 180 degrés; et on le sépare de la solution alcaline par addition d'acide sous forme d'un précipité blanc.

Corps fusible à 122-123 degrés en dégageant du gaz carbonique et en don-

nant de l'indoxyle; quand on le fait bouillir dans l'eau qui le décompose faiblement, on a la même décomposition.

Les oxydants acides ou les alcalis étendus au contact de l'air le convertissent en indigo.

En solution dans le carbonate de soude par addition d'acide nitrophénylpropiolique, il donne de l'indoïne (Baeyer).

L'*acide éthylindoxylique :*

$$\text{At}\ldots\ C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C.OC^2H^5\\AzH\end{matrix}\right\rangle C.CO^2H,$$

se forme quand on fait bouillir l'éther diéthylique de l'acide indoxylique avec la baryte alcoolique. Par addition d'acide, il se sépare en flocons blancs, qui cristallisent dans l'alcool en lamelles brillantes, fusibles à 160 degrés.

Avec les solutions alcalines en présence de l'air, il ne donne point d'indigo; mais l'acide chlorhydrique et le chlorure ferrique en séparent d'abord le groupement éthylique et donnent ensuite de l'indigo.

L'*éther éthylindoxylique :*

$$\text{At}\ldots\ C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C.OH\\AzH\end{matrix}\right\rangle C.CO^2.C^2H^5,$$

se forme quand on traite par un réducteur l'éther indoxanthique, l'éther nitrophénylpropiolique qui donne d'abord de l'éther isatogénique ou l'éther isatogénique.

Il cristallise en grands prismes incolores, fusibles à 120-121 degrés, solubles dans la soude, ce qui se conçoit, vu sa fonction alcoolique.

Avec l'anhydride acétique, on a un dérivé acétylé cristallisable, en aiguilles fusibles à 138 degrés.

Avec les oxydants, il donne un produit de condensation, $C^{44}H^{20}Az^2O^{12}$.

L'acide sulfurique à 100 degrés le convertit en acide indigosulfonique.

L'acide azoteux donne un corps cristallisable, fusible à 173 degrés, et qui est peut-être la dinitrosamine de l'acide indoxanthydique.

L'oxydation étant ménagée, soit l'oxydation par le ferricyanure de potassium ou l'oxyde d'argent, on a de l'*éther indoxanthique*, $C^{22}H^{11}AzO^8$, et de l'*éther indoxanthydique*, $C^{44}H^{20}Az^2O^{12}$ (Baeyer).

L'oxydation par l'acide chromique donne de l'*éther éthyloxalylanthranilique.*

L'éther indoxylique est le point de départ de la formation et de la préparation des composés de la série de l'indoxyle; il convient donc d'y rattacher les trois composés suivants :

Éther indoxanthique :

$$\text{At}\ldots\ C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right\rangle C.OH.CO^2.C^2H^5.$$

A 1 partie d'éther indoxylique dans 4 parties d'acétone, on ajoute de l'hydrate ferrique précipité en prenant la quantité d'hydrate fournie par 2 parties de

chlorure ferrique; on chauffe à 60 degrés, on ajoute 4 parties de chlorure ferrique en solution dans 4 parties d'acétone. Le mélange étant vert foncé, on ajoute un peu d'eau à 60 degrés; on filtre, on agite la liqueur filtrée avec de l'éther. L'éther séparé est évaporé et laisse une masse qui, additionnée d'éther, cristallise quand ce dissolvant refroidit.

Corps en aiguilles jaune-paille, clinorhombiques, fusibles à 107 degrés, solubles dans l'eau qui, à l'ébullition, décompose cet éther. La solution dans l'éther est fluorescente.

Les alcalis donnent à chaud de l'acide anthranilique; les acides donnent à froid de l'indigo.

Le zinc et l'acide chlorhydrique le transforment en un produit de réduction qui, par perte de H^2O^2, donne de l'éther indoxylique.

L'acide azoteux donne des aiguilles d'*éther nitroso-indoxanthique*, dont la formule d'après Baeyer est :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\text{———}\\Az(AzO)\end{matrix}\right\rangle C.OH.CO^2.C^2H^5.$$

Cet éther nitrosé fond à 113 degrés avec effervescence; il est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'acide acétique.

Avec le phénol et l'acide sulfurique, il présente la réaction des nitrosamines (Baeyer).

Acide éthyloxalylanthranilique :

$$\text{At...}\quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COOH\\AzH.CO.COOC^2H^5.\end{matrix}\right.$$

Il se produit comme il a été dit avec l'acide chromique. On fait réagir 1 partie d'éther indoxylique dans 30 parties de soude étendue, qu'on verse dans 20 parties d'eau à 85 degrés; cette eau tient en dissolution 2,5 parties de bichromate de potasse et un excès d'acide sulfurique. Aiguilles incolores, qu'on purifie par recristallisation dans l'alcool; elles fondent à 180-181 degrés. L'acide chlorhydrique décompose cet acide en acides oxalique et anthranilique.

Éther éthylindoxylique :

$$\text{At...}\quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C.OC^2H^5\\AzH\end{matrix}\right\rangle CO^2.C^2H^5.$$

Il est formé par action d'un excès d'éther éthyliodhydrique sur l'éther indoxylique sodé. C'est un corps en cristaux plats, fusibles à 98 degrés.

Avec l'azotite de soude en solution alcoolique acétique, il donne, après addition d'eau, un précipité qui, séparé et repris par l'éther, y cristallise en prismes jaunâtres, fusibles à 121 degrés (Baeyer).

ÉTHER ISATOGÉNIQUE.

Éq... $C^{22}H^{9}AzO^{8}$.
At... $C^{11}H^{9}AzO^{4}$.

Baeyer a ainsi dénommé le produit de transformation isomérique de l'éther orthonitrophénylpropiolique sous l'influence de l'acide sulfurique :

$$\text{At...}\ C^6H^4\begin{cases} C\equiv C.CO^2.C^2H^5 \\ AzO^2 \end{cases} = C^6H^4\begin{cases} CO.C.CO^2.C^2H^5 \\ \quad\ \ | \\ Az\text{-}O. \end{cases}$$

Aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool, fusibles à 115 degrés (A. Baeyer, *Ber.*, 1882, p. 50, 775, 1741).

On pourrait maintenant jeter un coup d'œil général sur les composés du groupe indigotique et sur leur constitution. Nous nous contenterons de ce qui a été dit ci-dessus, et nous renvoyons le lecteur aux considérations présentées par M. P. Schützenberger (*Traité de chimie générale*, t. V, p. 560), et aux différents mémoires de Baeyer.

CHAPITRE IV

AMIDES DES ACIDES AROMATIQUES BIBASIQUES A FONCTION SIMPLE DE LA FORMULE $C^{2n}H^{2n-10}O^8$

I

AMIDES DES ACIDES PHTALIQUE, ISOPHTALIQUE ET TÉRÉPHTALIQUE

Parmi les amides phtaliques, deux ont été primitivement l'objet de quelques recherches ; ce sont :

L'acide phtalamique, $C^{16}H^6O^8 + AzH^3 - H^2O^2 = C^{16}H^7AzO^6$;

Le phtalimide, $C^{16}H^6O^8 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^{16}H^5AzO^4$.

I

Amides de l'acide ortho-phtalique.

ACIDE PHTALAMIQUE.

Éq... $C^{16}H^7AzO^6$.

At... $C^8H^7AzO^3 = C^6H^4 \begin{cases} COOH \\ CO.AzH^2 \end{cases}$.

Cet amide-acide, découvert par Laurent, a été primitivement qualifié de phtalimide.

Formation. — L'acide phtalamique se forme :

1° En faisant dissoudre dans l'ammoniaque l'acide phtalique anhydre, réaction qui s'effectue avec un grand dégagement de chaleur ;

2° En faisant dissoudre l'acide phtalique anhydre dans l'alcool chaud et en y versant de l'ammoniaque.

Dans le premier cas, on obtient une masse composée d'aiguilles fines et flexibles, solubles dans l'eau, à laquelle elles communiquent une réaction acide.

Dans le second, Laurent a obtenu du phtalamate d'ammoniaque en petits prismes, terminés, à chaque base, par deux facettes ;

3° En faisant bouillir le phtalimide et l'eau de baryte (Kuhara).

Propriétés. — L'acide libre n'est pas connu ; car dégagé d'un sel il se transforme en ammoniaque et anhydride phtalique.

Entre 100 et 120 degrés l'acide phtalamique perd de l'eau et se transforme en phtalimide, qui, à plus haute température, se sublime.

L'ébullition de sa solution aqueuse le transforme en phtalate d'ammoniaque.

On a combiné cet acide à l'argent et obtenu un phtalamate d'argent, puis on a préparé d'autres sels.

Le *phtalamate d'argent*, $C^{16}H^{6}AgAzO^{6}$, est un précipité blanc, qui se forme lorsqu'on verse une solution d'azotate d'argent dans une solution de phtalamate.

PHTALAMATES.

Sel d'ammoniaque. — Petits prismes très facilement solubles dans l'ammoniaque.

Sel de potasse. — Il cristallise en fines aiguilles.

Sel de baryte, $C^{16}H^{6}BaAzO^{6}$. — C'est un sel amorphe, qui précipite de sa solution aqueuse par addition d'alcool.

Sel de plomb. — Il est insoluble dans l'eau.

Sel d'argent. — C'est un précipité blanc, qui se forme quand on verse une solution d'azotate d'argent dans la dissolution d'un phtalamate.

Si les liqueurs sont chaudes, le précipité est en paillettes cristallines, insolubles dans l'eau, fusibles par la chaleur, et décomposables sans explosion.

Mais, par action de l'eau bouillante, il paraît se former une combinaison de phtalimide et d'argent.

On fera plus loin l'étude de l'acide phénylphtalamique, $C^{6}H^{5}O^{6}.AzH(C^{12}H^{5})$, et des amides dérivant des bases aromatiques.

PHTALIMIDE.

Éq... $C^{16}H^{5}AzO^{4}$.

At... $C^{8}H^{5}AzO^{2} = C^{8}H^{4}O^{2}.AzH = C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle AzH$.

Formation. — 1° Il se forme lorsqu'on distille le phtalate acide d'ammoniaque. Il y a dégagement d'eau et sublimation de lamelles légères de phtalimide (Laurent).

2° Il se forme aussi en faisant réagir le chlorure phtalique et le gaz ammoniac; on a presque le rendement théorique (Kuhara, *Am. chem. Jour.*, t. III, p. 28).

Préparation. — On dirige du gaz ammoniac sec sur de l'anhydride phtalique chauffé (Kuhara).

Propriétés. — Le phtalimide est incolore, insipide, peu soluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement; soluble dans l'alcool et l'éther bouillant. Il se sépare, par évaporation de ce dernier liquide, en prismes à six pans dérivant d'un prisme rhomboïdal dont les angles sont de 113 degrés. Il fond à 226-227 degrés (Michael); 228-229 degrés (Biedermann); 238 degrés (Cohn). Il est sublimable. Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré, mais avec décomposition, car la solution additionnée d'eau abandonne de l'acide phtalique.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le transforme en phtalate de potasse et dégage de l'ammoniaque.

L'azotate d'argent ne précipite pas la dissolution alcoolique de phtalimide; mais, par addition d'ammoniaque, il se forme un précipité contenant 41 pour 100 d'argent.

Les vapeurs de phtalimide, passant avec de l'hydrogène sur un mélange de poudre et de tournure de zinc fortement chauffé, donnent une base $C^{30}H^{11}Az$ (?).

La réaction qui donne naissance à cette base serait :

$$2(C^{16}H^{5}AzO^{4}) + 4\,H^{2} = C^{2}O^{4} + AzH^{3} + 2\,H^{2}O^{2} + C^{30}H^{11}Az.$$

Cette base cristallise dans l'alcool faible, en cristaux rhombiques, fusibles à 99-100 degrés. Le chlorhydrate de cette base est peu soluble dans l'eau et est décomposé par l'ammoniaque.

Le chloroplatinate est en petites aiguilles d'un jaune brunâtre, solubles dans un grand excès d'eau bouillante (Gabriel, *Ber.*, t. XIII, p. 1684; *Bull. chim.*, t. XXXVI, p. 45).

Gabriel a indiqué les réactions suivantes (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 2224; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 206) :

10 grammes de phtalimide potassique, chauffés avec 12 grammes de bromure d'éthylène, pendant deux heures, à 100 degrés, donnent de l'*éthylène-diphtalimide :*

$$\text{At...}\quad C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle Az.CH^{2}.CH^{2}.Az\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^{6}H^{4},$$

et de l'*éthylphtalimide bromé :*

$$\text{At...}\quad C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle Az.CH^{2}.CH^{2}.Br.$$

On les sépare par l'alcool. Le premier corps, moins soluble, est purifié par l'acide acétique. Aiguilles brillantes, fusibles à 232 degrés.

Le second fond à 82-83°,5.

Le chlorure de benzyle donne en vase ouvert à 170-180 degrés, pour 3 parties de sel de potasse et 2 parties de chlorure de benzyle, un *benzylphtalimide:*

$$At\ldots\ C^6H^5.CH^2.Az\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4,$$

en aiguilles, fusibles à 115-116 degrés.

Le chlorure d'orthonitrobenzyle, 31gr,5, avec le sel de potasse, 37 grammes, chauffé une demi-heure au bain-marie, donne un *orthonitrobenzylphtalimide* fusible à 217°,5-219 degrés.

Le chlorure de benzyle o-cyané, 7 parties, et le phtalimide potassique, 9 parties, chauffés avec précaution au bain d'huile à 100-120 degrés, donnent le *benzylphtalimide-orthocyané :*

$$At\ldots\ C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CAz\\CH^2\end{matrix}\right. - Az\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4,$$

en prismes fusibles à 181-182 degrés.

Sels du phtalimide.

Sel de potasse. — Lamelles obtenues en précipitant le phtalimide par la potasse alcoolique (Cohn).

Sel d'argent. — Précipité qui se forme quand on met en présence le phtalimide et le nitrate d'argent ammoniacal (Laurent).

ÉTHYLPHTALIMIDE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{20}H^9AzO^4.$$
$$At\ldots\ C^8H^4O^2.Az.C^2H^5.$$

Il est obtenu par distillation d'une solution d'anhydride phtalique dans une dissolution aqueuse d'éthylamine (Michael, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 1645).

Corps en aiguilles fusibles à 78-79 degrés (M.), volatiles à 276-278 degrés (Wallach, Kamenski, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 171).

Ce *même alcalamide tribromé*, 3 H étant remplacé par 3 Br dans le groupement éthyle, semble se former quand on fait agir un excès de brome sur l'alcalamide à 130-140 degrés (Michael). Il est en prismes fusibles avec décomposition à 186-189 degrés, insolubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool bouillant et par ébullition avec une lessive de potasse donnant KBr.

ALLYLPHTALIMIDE.

Éq... $C^{22}H^{9}AzO^{4}$.
At... $C^{11}H^{9}AzO^{2} = C^{8}H^{4}O^{2}.Az.C^{3}H^{5}$.

Tables, fusibles à 70-71 degrés (Wallach, Kamenski).

II

Amides de l'acide m-phtalique ou isophtalique.

L'*amide :*

Éq... $C^{16}H^{8}Az^{2}O^{4}$,
At... $C^{8}H^{8}Az^{2}O^{2} = C^{6}H^{4} \begin{cases} CO.AzH^{2} \\ CO.AzH^{2}, \end{cases}$

est une poudre fusible à 265 degrés, très peu soluble dans l'alcool bouillant et à peu près insoluble dans les autres dissolvants (Beyer, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXII, p. 352).

Le *nitrile :*

Éq... $C^{16}H^{4}Az^{2}$,
At... $C^{8}H^{4}Az^{2} = C^{6}H^{4} \begin{cases} CAz \\ CAz, \end{cases}$

se forme en distillant le cyanure de potassium et le m-benzoldisulfonate de potasse (Barth, Senhofer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 1481), ou le même sel et le prussiate de potasse (Limpricht).

Fines aiguilles, fusibles à 150 degrés (L.), à 156 degrés (Körner, Monselise), à 158-159 degrés (Barth, Senhofer). Sublimé, ce nitrile fond à 160-161 degrés (B. S.).

Il est légèrement soluble dans l'eau bouillante et un peu plus soluble dans l'alcool bouillant.

III

Amides de l'acide p-phtalique ou acide téréphtalique.

L'*amide* se prépare par action de l'ammoniaque sur le chlorure acide (Warren, Müller, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CXXI).

Corps amorphe, insoluble dans tous les dissolvants ordinaires.

Le *nitrile* résulte de l'action de l'anhydride phosphorique sur l'amide. Le nitrile téréphtalique est le cyanure de phénylène; on obtient, en effet, le même

corps par la distillation d'un mélange de monoxyphénylsulfite de potasse et de cyanure de potassium ou de prussiate.

C'est un corps en prismes incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles dans l'alcool bouillant.

Par ébullition avec la potasse aqueuse, il régénère de l'acide téréphtalique. Il fond à 215 degrés (Limpricht), 222 degrés (Körner, Monselise).

AMIDE BROMOTÉRÉPHTALIQUE.

L'amide de l'acide bromotéréphtalique a été obtenu par le chlorure de cet acide bromé et l'ammoniaque (Fischli).

Petites aiguilles, fusibles à 270 degrés, insolubles dans l'eau froide, l'alcool et l'éther.

AMIDE NITROTÉRÉPHTALIQUE.

L'amide s'obtient en traitant le téréphtalamide par l'acide azotique fumant (Warren, Müller).

Prismes.

AMIDE DE L'ACIDE TÉRÉPHTALOSULFONIQUE.

L'acide téréphtalosulfonique, dont la formule est :

$$\text{Éq}\ldots\ C^{16}H^6S^2O^{14},$$
$$\text{At}\ldots\ C^8H^6SO^7 = C^6H^3(SO^3H)(CO^2H)^2,$$

donne un amide. Cet *amide :*

$$\text{At}\ldots\ C^6H^3(SO^3H)\left\langle\begin{matrix}CO.AzH^2\\CO.AzH^2\end{matrix}\right.,$$

résulte de l'action de l'ammoniaque sur le chlorure acide (Schoop).

Dans l'acide acétique il cristallise en aiguilles, fusibles, en brunissant, au-dessus de 300 degrés.

Mais pour Remsen et Burney la formule serait différente :

$$\text{At}\ldots\ C^8H^6Az^2SO^4 = AzH^2.CO.C^6H^3\left\langle\begin{matrix}SO^2\\CO\end{matrix}\right\rangle AzH.$$

II

AMIDES DE L'ACIDE P-XYLÈNE-DICARBONIQUE OU ACIDE PHÉNYLÈNE-DIACÉTIQUE

Cet acide dont la formule est :

$$\text{At...}\ p - C^6H^4(CH^2.COOH)^2 = C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} CH^2.COOH \\ CH^2.COOH, \end{array} \right.$$

donne l'*amide :*

$$\text{At...}\ C^{10}H^8O^2(AzH^2)^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH^2.CO.AzH^2 \\ CH^2.CO.AzH^2, \end{array} \right.$$

qui est en aiguilles ou en cristaux plats, fusibles au-dessus de 290 degrés, peu solubles dans les dissolvants ordinaires.

Le *nitrile :*

$$\text{Éq...}\ C^{20}H^8Az^2,$$
$$\text{At...}\ C^{10}H^8Az^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH^2.CAz \\ CH^2.CAz, \end{array} \right.$$

cristallise dans l'eau en fines aiguilles, fusibles à 98 degrés, un peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

L'acide chlorhydrique concentré le décompose en donnant de l'acide xylène-dicarbonique; la potasse alcoolique donne d'abord l'amide par hydratation incomplète, puis régénère l'acide.

Le sulfure d'ammonium en solution alcoolique avec le nitrile, à 100 degrés, donne du *dithioxylène-dicarbonamide :*

$$\text{Éq...}\ C^{20}H^{12}Az^2S^4$$
$$\text{At...}\ C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH^2.CS.AzH^2 \\ CH^2.CS.AzH^2 \end{array} \right.$$

(Klippert).

Il cristallise, dans l'acide acétique, en petits cristaux jaunâtres, fusibles avec décomposition à 205-206 degrés.

Sous l'influence à chaud de la potasse alcoolique, il donne de l'ammoniaque, de l'acide sulfhydrique et de l'acide xylène-dicarbonique.

III

NITRILE PHÉNYLSUCCINIQUE

On a obtenu le nitrile de l'acide phénylsuccinique (dont la formule at. est $C^6H^5.CH(CO^2H).CH^2.CO^2H$) en chauffant à 200-220 degrés un mélange d'α-chlorostyrol, de cyanure de potassium et d'alcool:

$$\text{Eq...}\quad C^{16}H^7Cl + KC^2Az + HC^2Az = C^{16}H^8(C^2Az)^2 + KCl.$$
$$\text{At...}\quad C^6H^5.CH : CHCl + KCAz + HCAz = C^6H^5.CH(CAz).CH^2.CAz + KCl.$$

(Voy. Spiegel, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 873, 1693.)

AMIDES DES ACIDES POLYBASIQUES AROMATIQUES A FONCTION SIMPLE.

On a vu, dans les généralités sur les amides des acides polybasiques, le nombre d'amides possible que peut donner un acide dont l'atomicité égale à la basicité est égale à n. Mais en général on n'a point préparé régulièrement ou à l'état de pureté les amides des acides polybasiques; la description en est donc courte. Cependant, les amides de l'acide mellique ayant été assez bien étudiés, nous nous y arrêterons. L'acide mellique peut donner d'abord un amide, amide neutre, renfermant 6 équivalents d'azote et dérivé du mellate neutre d'ammoniaque ou mellate hexa-ammoniacal. Cet amide sera dit mellamide. De tous les amides de l'acide mellique, c'est évidemment le plus simple. Les autres amides seront des amides acides. On aura donc d'abord :

$$C^{24}H^6O^{24}.6AzH^3 - 6H^2O^2 = \underbrace{C^{24}H^{12}Az^6O^{12}}_{\text{Mellamide.}},$$

puis cinq amides acides que nous n'écrirons pas. De plus, des isomères sont à prévoir et à ces nombreux produits viennent encore s'ajouter les dérivés imidés.

Si l'on étudie les amides melliques, au point de vue historique, on constate que les formules données aux produits amidés préparés primitivement par Wœhler (1841, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. XXXVII) et Schwarz (*Ibid.*, t. LXVI) ne peuvent être conservées, parce qu'alors on admettait pour l'acide mellique, découvert par Klaproth (1799), une formule fausse. La formule attribuée à cette époque à l'acide mellique était $C^8H^2O^8$, tandis qu'en réalité il convient d'admettre une formule triple ; cependant il faut remarquer que Wœhler donnait au *paramide* la formule H^8HAz^4. Cette formule en faisait un imide :

$$C^8H^2O^8.AzH^3 - 2H^2O^2 = C^8HAzO^4.$$

Il donnait à un autre amide qu'il avait découvert, amide acide, nommé *acide euchroïque*, une formule triple, en admettant qu'il dérivait de 2 équivalents de mellate acide d'ammoniaque, combinés à 1 équivalent d'acide mellique, avec élimination de 4 molécules d'eau :

$$2(C^8H^2O^8.AzH^3)C^8H^2O^8 - 4H^2O^2 = \underbrace{C^{24}H^4Az^2O^6}_{\text{Acide euchroïque}}.$$

AMIDES DE L'ACIDE MELLIQUE $C^{24}H^6O^{24}$.

MELLAMIDE.

Éq... $C^{24}H^{12}Az^6O^{12}$.
At... $C^{12}H^{12}Az^6O^6 = C^{12}O^6(AzH^2)^6$.

Le *mellamide*, $C^{24}H^{12}Az^6O^{12}$, et l'*acide mellamique*, $C^{24}H^9Az^6O^{16}$, se forment lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur l'éther mellique (MM. Limpricht et Scheibler).

PARAMIDE.

Éq... $C^{24}H^3Az^3O^{12}$.
At... $C^{12}H^3Az^3O^6$.

Syn. — *Mellimide*.

Formation. — Le *paramide* ou *mellimide* s'obtient par la distillation sèche du mellate d'ammoniaque. On chauffe à 150 degrés et l'on constate un dégagement d'ammoniaque et d'eau, en même temps qu'une formation de *paramide* et d'*euchroate d'ammoniaque :*

$$\underbrace{C^{24}H^6O^{24}.6AzH^3}_{\text{Mellate neutre d'ammoniaque.}} = \underbrace{C^{24}H^3Az^3O^{12}}_{\text{Paramide.}} + 6H^2O^2 + 3AzH^3.$$

$$C^{24}H^6O^{24}.6AzH^3 = \underbrace{C^{24}H^4Az^2O^{16}.2AzH^3}_{\text{Euchroate d'ammoniaque.}} + 4H^2O^2 + 2AzH^3.$$

Propriétés. — Le paramide est une poudre blanche amorphe, insoluble dans l'eau et l'alcool, jaunissant à l'air. Il est soluble dans l'acide sulfurique, d'où une addition d'eau le précipite.

Il supporte, sans se décomposer, une température de 200 degrés; plus haut il dégage du cyanhydrate d'ammoniaque et d'autres produits en se charbonnant.

Dans les conditions où les alcalis et l'eau décomposent les amides et surtout

en tube scellé, il régénère du mellate alcalin dans le premier cas et du mellate d'ammoniaque dans le second.

Action de l'azotate d'argent. — Le paramide en solution ammoniacale étant additionné d'azotate d'argent donne un précipité abondant et gélatineux qui, séché à 150 degrés, est d'un jaune pur. Ce corps est décomposable à partir de 200 degrés, comme le paramide lui-même.

Le sel d'argent séché à 150 degrés paraît être du *paramidate d'argent* ammoniacal; séché vers 200 degrés, il présente la formule du paramidate d'argent. Wœhler, partant de la formule qu'il assignait à l'acide mellique, représentait le paramidate d'argent par C^8AgAzO^4, qu'il convient d'écrire $C^{24}Ag^3Az^3O^{12}$.

ACIDE EUCHROÏQUE.

Éq... $C^{24}H^4Az^2O^{16}$.
At... $C^{12}H^4Az^2O^8$.

L'acide euchroïque a été qualifié ainsi (εὔχροος, de belle couleur) par Wœhler à cause de la belle couleur bleue (euchrone) qu'il donne avec le zinc.

Formation. — On peut le considérer comme un dérivé imidé de l'acide mellique :

$$\underbrace{C^{24}H^6O^{24}.2AzH^3}_{\text{Mellate diammonique.}} - 4H^2O^2 = \underbrace{C^{24}H^4Az^2O^{16}}_{\text{Acide euchroïque.}}$$

Préparation. — On retire l'acide euchroïque de l'euchroate diammoniacal, $C^{24}H^4Az^2O^{16}.2AzH^3$, lequel se forme dans des conditions indiquées déjà. A cet effet, on dissout l'euchroate d'ammoniaque dans très peu d'eau bouillante et on verse de l'acide chlorhydrique en quantite équivalente dans la solution chaude. On purifie par une nouvelle cristallisation la poudre cristalline qui se sépare primitivement.

Propriétés. — Petits prismes rhomboïdaux ordinairement groupés deux à deux.

Ces cristaux sont peu solubles à froid dans l'eau, à laquelle ils communiquent une réaction très acide.

Les analyses de Wœhler et Schwarz se rapportent à de l'acide euchroïque séché à 200 degrés et ayant perdu 10,54 pour 100 d'eau ; c'est ce produit qui répond à la formule $C^{24}H^4Az^2O^{16}$.

Chauffé en tube scellé à 200 degrés avec de l'eau, l'acide euchroïque se transforme en mellate acide d'ammoniaque.

La propriété la plus intéressante de l'acide euchroïque est l'action qu'exerce sur lui le zinc métallique, car cette réaction est caractéristique de l'acide euchroïque.

Au contact du zinc la solution d'acide euchroïque se transforme en une matière bleue qui se dépose sur le zinc. Cette couleur est si intense qu'une goutte d'une dissolution d'acide euchroïque sur une lame de zinc suffit à la produire. En plongeant la lame de zinc dans l'acide chlorhydrique très étendu, la matière bleue se détache. A la moindre chaleur, même sur le papier, cette substance bleue, qui est complètement exempte de zinc, devient entièrement blanche et se trouve alors retransformée en acide euchroïque. Wœhler désigne cette substance sous le nom d'*euchrone*. Elle est soluble dans l'ammoniaque et dans la potasse; la dissolution présente une teinte pourpre magnifique et se décolore rapidement à l'air, surtout lorsqu'on l'agite.

Cette dernière propriété, aussi bien que le mode de formation, montre que l'*euchrone* est un produit de réduction ou d'hydrogénation de l'acide euchroïque; du reste, elle prend aussi naissance sous l'influence des sels ferreux en présence d'alcali.

On connaît plusieurs sels de l'acide euchroïque.

EUCHROATES.

Les euchroates sont caractérisés par la réaction du zinc et leur décomposition facile au contact des alcalis en mellates et en ammoniaque.

Euchroate d'ammoniaque:

$$C^{24}H^{4}Az^{2}O^{16}.2AzH^{3}.$$

On l'obtient comme produit de l'évaporation des eaux de lavage provenant de la préparation du paramide sous la forme de croûtes blanches à peine cristallisées. La formule donnée, $C^{24}H^{4}Az^{2}O^{16}.2AzH^{3}$, est celle du produit séché à 200 degrés.

Euchroate de baryte. — Poudre jaune clair qui se précipite quand on verse de l'eau de baryte dans un excès d'une solution aqueuse et chaude d'acide euchroïque.

Euchroate de plomb. — Précipité cristallin, jaune, obtenu par action réciproque de solutions aqueuses d'acide euchroïque et d'acétate de plomb, la dernière solution étant diluée. Le sel séché à l'air perd, lorsqu'on le porte à 160 degrés, 11,36 pour 100 d'eau et contient alors 42,41 pour 100 d'oxyde de plomb (Wœhler).

Euchroate d'argent, $C^{24}Ag^{4}Az^{2}O^{16}$. — L'euchroate d'argent est une poudre jaune de soufre obtenue en mélangeant une solution bouillante d'acide euchroïque avec une solution étendue d'azotate d'argent. En présence d'ammoniaque, ce précipité devient gélatineux et traverse les filtres.

ACIDE PARAMIQUE.

Éq... $C^{24}H^5Az^3O^{14}$.
At... $C^{12}H^5Az^3O^7$.

Syn. — *Acide paramidique.*

Formation et préparation. — Le nom d'acide paramique ou d'acide paramidique a été donné par Schwartz à un précipité blanc formé d'aiguilles microscopiques, obtenues en faisant dissoudre le paramide dans l'ammoniaque et en faisant tomber la solution dans l'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Ce produit se conduit avec le zinc comme l'acide euchroïque. Il est soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement. La solution ammoniacale se transforme par ébullition en mellate d'ammoniaque.

CHAPITRE V

AMIDES DES ACIDES AROMATIQUES A FONCTION COMPLEXE

AMIDES DES ACIDES ALCOOLS

I

AMIDES DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^6$

I

AMIDES DE L'ACIDE PHÉNYLGLYCOLIQUE

AMIDE.

Éq... $C^{16}H^9AzO^4$.
At... $C^8H^9AzO^2 = C^6H^5.CH(OH)CO.AzH^2$.

Pour obtenir cet amide, on maintient en contact pendant un certain nombre d'heures le nitrile de l'acide et l'acide chlorhydrique fumant (Tiemann, Friedländer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 1967).

On l'obtient encore par action de l'acide chlorhydrique sur de l'essence d'amandes amères contenant de l'acide cyanhydrique. On forme ainsi une combinaison qui, par action de l'eau à 120 degrés, donne de l'essence d'amandes amères et l'amide de l'acide p-phénylglycolique (Zinin, *Zeits. für Chem.*, 1868, p. 710) :

Éq... $C^{30}H^{13}AzO^4 + H^2O^2 = C^{14}H^6O^2 + C^{16}H^9AzO^4$.
At... $C^{15}H^{13}AzO^2 + H^2O = C^7H^6O + C^8H^9AzO^2$.

Le chlorhydrate de l'éther éthylique du phényloxyacétimide se décompose sous l'influence de la chaleur en donnant cet amide (Baeyer, *Jour. für prakt. Chem.*, t. XXXI, p. 385):

At... $C^6H^5.CH(OH),C(AzH).OC^2H^5.HCl = C^2H^5Cl + C^8H^9AzO^2$.

Propriétés. — Cet amide est en tables, fusibles à 131 degrés (Zinin), 132 degrés (Baeyer). Il est volatil, mais non sans décomposition partielle ; 1 partie se

dissout dans 33 p. 7 d'eau à 24 degrés et dans 1 partie d'alcool à 93 degrés bouillant.

Corps peu soluble dans l'éther; chauffé avec l'eau de baryte, il donne de l'ammoniaque et régénère l'acide. L'acide chlorhydrique agit de même avec une très grande facilité.

NITRILE.

Éq... $C^{16}H^7AzO^2$.
At... $C^8H^7AzO = C^7HO.CAzH = C^6H^5.CH(OH).CAz$.

Formation. — On volatilise un mélange d'essence d'amandes amères contenant de l'acide chlorhydrique ; on opère à 100 degrés (Völkel, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. LII, p. 361).

Préparation. — Pour préparer ce nitrile, on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique fumant à un mélange de cyanure de potassium pur et d'aldéhyde benzoïque (Spiegel, *Ber.*, t. XIV, p. 239).

Propriétés. — C'est une huile jaune, dont le poids spécifique est égal à 1,124. Elle ne se solidifie pas, même à — 10 degrés.

Ce nitrile est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, décomposable par la chaleur à 170 degrés en acide cyanhydrique et aldéhyde benzoïque. Avec l'acide chlorhydrique, on a du chlorure d'ammonium et on régénère l'acide.

Avec l'acide chlorhydrique fumant sous l'influence de la chaleur, il y a formation d'acide phénylchloracétique. L'ammoniaque se combine à ce nitrile à froid, à molécules équivalentes, et on obtient ainsi le nitrile phénylamidoacétique :

$$C^{12}H^5.C^2H(AzH^2).C^2Az.$$

Il se combine de même avec la méthylamine.

Avec l'acide chlorhydrique et l'alcool, il donne de l'éther phényloxyacétimidé :

$$C^{12}H^5.C^2H(O^2H).C^2(AzH).O^2C^4H^5.HCl.$$

II

AMIDES DES ACIDES EN $C^{18}H^{10}O^6$.

AMIDES DE L'ACIDE PHÉNYL-α-LACTIQUE

La formule atomique de constitution de l'acide phényl-α-lactique est $C^8H^5.CH^2.CH(OH).CO^2H$.

NITRILE.

Éq... $C^{18}H^{9}AzO^{2}$.
At... $C^{9}H^{9}AzO = C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH(OH)CAz$.

SYN. — *Phényloxypropionitrile, Phényléthylcyanhydrine.*

Il se forme en faisant réagir molécules égales de phénylacétaldéhyde et d'acide cyanhydrique anhydre (Erlenmeyer, Lipp, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXIX, p. 187).

Il cristallise dans la benzine en petites aiguilles, fusibles à 55-58 degrés, décomposables à 100 degrés en dégageant de l'acide cyanhydrique.

Il est soluble dans 100 parties d'eau froide, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, et très peu soluble dans l'éther de pétrole bouillant.

Ce nitrile est plus soluble à froid qu'à chaud dans la benzine. En se combinant à l'ammoniaque, il donne le nitrile phényl-α-amidopropionique.

AMIDES DES ACIDES NITROPHÉNYLLACTIQUES

La formule de l'acide nitrophényllactique est :

Éq... $C^{18}H^{9}AzO^{10}$.
At... $C^{6}H^{4}(AzO^{2}).CH(OH).CH^{2}.COOH$.

Amide de l'acide o-nitré.

Éq... $C^{18}H^{10}Az^{2}O^{8}$.
At... $C^{6}H^{4}(AzO^{2}).CH(OH).CH^{2}.CO.AzH^{2}$.

Il est obtenu au moyen de l'acide o-nitrophényl-β-propionique, qui, dissous dans l'ammoniaque, se transforme rapidement en cet amide, ou encore de l'anhydride o-nitrophényllactique qui le donne en se combinant à l'ammoniaque (Einhorn, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 2013).

Il est en fines aiguilles, fusibles à 197 degrés en un liquide bleu, facilement solubles dans les dissolvants ordinaires, mais peu solubles dans l'éther, la ligroïne, le sulfure de carbone et le chloroforme.

Il ne se combine ni aux acides ni aux bases, mais dégage de l'ammoniaque par action des alcalis à chaud.

L'acide nitreux, agissant à froid, régénère l'acide nitrophényllactique.

Avec l'anhydride acétique, 1 H est d'abord remplacé par l'acétyle, puis ce dérivé acétylé perd 1 molécule d'eau.

Les réducteurs, soit par exemple le sulfate ferreux additionné d'ammoniaque, le transforment en oxydihydrocarbostyrile.

Le premier dérivé acétylé dont on vient de parler cristallise dans l'alcool en

prismes fusibles à 141-142 degrés, chimiquement neutres, solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans les lessives alcalines froides, mais décomposés par les alcalis à chaud.

Il n'y a rien à dire des amides de l'acide m-nitré.

Amides de l'acide p-nitrophényllactique.

AMIDE.

Éq... $C^{18}H^{10}Az^{2}O^{8}$.
At... $C^{9}H^{10}Az^{2}O^{4} = C^{6}H^{4}(AzO^{2}).CH(OH).CH^{2}.CO.AzH^{2}$.

Formation. — L'amide est obtenu : 1° en faisant réagir l'ammoniaque en excès sur l'acide p-nitrophényl-β-bromopropionique ;

2° Ou encore, par action de l'ammoniaque sur l'anhydride p-nitrophényllactique (Basler, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 1495).

Propriétés. — Cet amide cristallise dans l'alcool en gros prismes fusibles à 166 degrés, presque insolubles dans l'eau froide, et assez solubles dans l'eau bouillante. Les alcalis à chaud en dégagent de l'ammoniaque. L'acide nitreux remet en liberté l'acide nitro-phényllactique. Il ne se combine pas aux bases métalliques, excepté à l'oxyde mercurique.

Avec l'acide bromhydrique, on obtient une combinaison cristallisant en tables, fusibles à 132-133 degrés et décomposables par l'eau.

Un dérivé acétylé se forme par action de l'anhydride acétique. Il est en aiguilles assez petites, lancéiformes, fusibles à 146-150 degrés, assez solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, et insolubles dans les solutions de carbonate de soude.

On connaît un anilide de l'acide phényllactique nitré ; il en sera parlé plus loin.

III

AMIDES DES ACIDES EN $C^{24}H^{16}O^{6}$.

1° A l'acide p-cuményllactique dont la formule atomique est :

$$C^{3}H^{7}.C^{6}H^{4}.CH(OH).CH^{2}.COOH,$$

se rattache l'acide p-isopropyl-o-nitrophényllactique, dont on a étudié l'amide.

AMIDE P-ISOPROPYL-O-NITROPHÉNYLLACTIQUE.

Éq... $C^{24}H^{16}Az^2O^8$.
At... $C^3H^7.C^6H^3(AzO^2)CH(OH).CH^2.CO.AzH^2$.

Formation. — Cet amide se forme par addition d'ammoniaque à de l'acide nitrocuményle-β-bromopropionique.

Il se forme encore quand on chauffe l'anhydride de l'acide nitrocuményllactique avec de l'ammoniaque aqueuse (Einhor, Hess, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 2023).

Propriétés. — Cet amide cristallise dans l'alcool en prismes brillants, fusibles à 150 degrés, assez solubles dans l'eau à la température de l'ébullition, facilement solubles dans la benzine, l'acide acétique et le chloroforme, et presque complètement insolubles dans l'éther et le sulfure de carbone.

IV

AMIDES DE L'ACIDE ALANTIQUE, $C^{30}H^{22}O^6$.

A l'acide alantique, qui existe à l'état d'anhydre dans l'essence d'aunée (*Inula helenium*), se rattache un amide, l'allantamide, dont nous parlerons ici, bien que la constitution de l'acide alantique ne soit point établie (voy. J. Kallen, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. IX, p. 154; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVI, p. 411).

L'*alantamide :*

Éq... $C^{30}H^{21}O^4.AzH^2$,
At... $C^{14}H^{20}(OH)CO.AzH^2$,

résulte de l'action de l'ammoniaque sur une solution alcoolique de l'anhydride (Kallen).

Il se dépose en cristaux plumeux, fusibles à 210 degrés, en se décomposant.

Ces cristaux sont peu solubles dans l'alcool, décomposables par les alcalis, en régénérant, conformément aux conditions régulières, de l'ammoniaque et de l'acide alantique.

Cet amide se combine aux acides et donne des sels. Les plus intéressants sont le chlorhydrate et le chloroplatinate.

Le *chlorhydrate :*

$$2(C^{30}H^{21}O^4.AzH^2).HCl,$$

dépose d'une solution alcoolique, quand on y ajoute de l'acide chlorhydrique. Il est en cristaux mamelonnés.

Le *chloroplatinate* :

$$(2C^{30}H^{24}O^4.AzH^2.HCl)PtCl^4,$$

est insoluble dans l'eau, et difficilement soluble dans l'alcool

II

AMIDES DES ACIDES ALCOOLS, $C^{2n}H^{2n-10}O^6$.

AMIDES DE L'ACIDE PHÉNYLOXYCROTONIQUE, OU ACIDE PHÉNYL-α-OXYCROTONIQUE

Cet acide, dont la formule est :

Éq... $C^{20}H^{10}O^6$,
At... $C^{10}H^{10}O^3 = C^6H^5.CH : CH.CH(OH).CO^2H$,

a été étudié par Matsmoto et Peine (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 1145; t. XVII, p. 2114).

Pinner et Peine en ont étudié le nitrile (Pinner, *Ber.*, t. XVII, p. 2010; Peine, *Ber.*, t. XVII, p. 2113).

NITRILE.

Éq... $C^{20}H^9AzO^2$.
At... $C^6H^5.CH : CH.CH(OH).CAz$.

SYN. — *Hydrocyanure d'aldéhyde cinnamique, ou cyanhydrate d'aldéhyde cinnamique*

Formation. — On maintient en contact pendant plusieurs semaines de l'essence de cannelle et de l'acide cyanhydrique anhydre (Pinner).

Préparation. — Pour le préparer, on verse par gouttes, dans de l'acide chlorhydrique concentré, un mélange de cyanure de potassium et d'aldéhyde cinnamique, dissous dans l'éther. On met moléculairement un peu plus de cyanure que d'aldéhyde cinnamique.

Le précipité qui se forme est lavé à l'éther, puis dissous dans la benzine chaude et précipité de cette solution par addition d'éther de pétrole.

Propriétés. — Ce nitrile présente l'aspect de grains cristallins, fusibles à 80-81 degrés (Pinner) ou à 75 degrés (Peine).

Il est facilement soluble dans l'alcool, la benzine, l'éther et le chloroforme, peu soluble dans la ligroïne.

Par ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu, il se décompose en donnant de l'ammoniaque et de l'acide phényl-α-oxycrotonique.

De cet amide rapprochons la phénylcrotonylurée.

PHÉNYLCROTONYLURÉE.

Éq... $C^{22}H^{11}Az^{3}O^{2}$.
At... $C^{11}H^{11}Az^{3}O = C^{6}H^{5}.CH : CH(CAz).AzH.CO.AzH^{2}$.

Elle se forme quand on chauffe longtemps, à 96 degrés, 1 molécule de cyanhydrate d'aldéhyde cinnamique et 1 molécule d'urée (Pinner, Eifschütz, *Ber.*, t. XX, p. 2358).

On fait cristalliser dans l'alcool la masse solide résultant de la réaction.

Propriétés. — Cette urée cristallise en grandes aiguilles fusibles à 160 degrés en se décomposant, assez difficilement solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'eau bouillante, mais avec décomposition si l'on maintient l'ébullition.

L'acide chlorhydrique étendu, à l'ébullition, donne du styryl-m-pyrazolon.

CHAPITRE VI

AMIDES DES ACIDES PHÉNOLS

PREMIER GROUPE

AMIDES DES ACIDES MONOBASIQUES ET MONOPHÉNOLIQUES

AMIDES DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^6$

I

AMIDES DES ACIDES OXYBENZOIQUES

Éq... $C^{14}H^6O^6$.

At... $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\COOH.\end{matrix}\right.$

I

Amides de l'acide o-oxybenzoïque, ou acide salicylique.

SALICYLAMIDE.

Éq... $C^{14}H^7AzO^4$.

At... $C^7H^7AzO^2 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\CO.AzH^2.\end{matrix}\right.$

SYN. — *Amide orthoxybenzoïque.*

Cet amide a été découvert par M. Cahours.

Formation. — On laisse de l'éther méthylsalicylique plusieurs jours en contact avec de l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique.

Préparation. — On met en contact de l'éther méthylsalicylique et de l'ammoniaque, de préférence alcoolique. On agite jusqu'à dissolution complète. On laisse le mélange un certain temps, on évapore, et le salicylamide cristallise. Il est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante (M. Limpricht).

Propriétés. — Longues aiguilles plates, brillantes et légères, un peu jaunâtres, douées d'une faible réaction acide, presque insolubles dans l'eau froide et assez solubles dans l'eau bouillante.

L'alcool et l'éther les dissolvent bien.

Point de fusion : 132 degrés (Limpricht), 142 degrés (M. Grimaux).

Point d'ébullition : 270 degrés ; les vapeurs formées sont aromatiques et, après condensation, donnent des cristaux.

Les trois quarts du salicylamide se transforment en salicylonitrile :

$$C^{14}H^7AzO^4 = H^2O^2 + \underbrace{C^{14}H^5AzO^2}_{\text{Salicylonitrile.}}$$

Cette réaction est accompagnée d'une formation d'un peu d'ammoniaque et de phénol.

L'amide salicylique, chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique, se transforme en ammoniaque et en un corps qui se présente en fines aiguilles jaunâtres, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, assez solubles dans l'alcool chaud et l'acide acétique ; solubles dans les alcalis en donnant des combinaisons dont quelques-unes sont cristallisées. Ce corps est du disalicylamide. L'acide chlorhydrique gazeux, dirigé dans une solution éthérée de salicylamide, donne de brillants cristaux $2(C^{12}H^4.O^2H.C^2O^2AzH) + HCl$ (Schulerud, *Bull. chim.*, t. XXXVI, p. 411).

Les chlorures acides donnent des dérivés avec le salicylamide. Les vapeurs de salicylamide dirigées sur de la chaux sodée, chauffée au rouge, donnent, comme on peut le prévoir, du phénol, de l'ammoniaque et de l'aniline.

M. Henry a signalé une réaction intéressante :

Le perchlorure de phosphore donne, avec le salicylamide, le nitrile métachlorobenzoïque, $C^{12}H^4Cl.C^2Az$.

Le salicylamide étant un amide complexe peut, en vertu de sa fonction phénolique, donner des dérivés métalliques au même titre que le phénol. Ces composés ont été préparés par M. Limpricht. Il est évident qu'ils doivent présenter le même degré d'instabilité que les dérivés phénoliques semblables.

Dérivé potassique. — On traite le dérivé barytique par le sulfate de potasse :

$$C^{14}H^6BaAzO^4 + KOSO^3 = BaOSO^3 + C^{14}H^6KAzO^4.$$

Masses radiées.

Dérivé sodique. — Même mode de préparation, mêmes propriétés.

Dérivé barytique, $C^{14}H^6BaAzO^4$ à 100 degrés, en atomes $(C^7H^6AzO^2)^2Ba$. — On traite le salicylamide par l'eau de baryte, en évitant le contact de l'air :

$$C^{14}H^7AzO^4 + BaOHO = C^{14}H^6BaAzO^4 + H^2O^2.$$

Sel soluble dans l'eau, décomposable par l'acide carbonique.

Dérivé du strontium. — Mêmes propriétés que le sel précédent ; cristallisant en aiguilles, anhydres à 100 degrés.

Dérivé du calcium. — Mêmes propriétés; cristaux en mamelon, anhydres à 100 degrés, plus solubles dans l'eau que le sel de strontiane.

Dérivé du magnésium. — Par ses propriétés il se rapproche des précédents.

Dérivé cuivrique, $C^{14}H^{6}CuAzO^{4}$, en atomes $(C^{7}H^{6}AzO^{2})^{2}Cu$. — Aiguilles microscopiques, verdâtres, anhydres à 100 degrés.

Dérivé argentique, $C^{14}H^{6}AgAzO^{4}$. — Précipité amorphe, blanc grisâtre; il est obtenu par le nitrate d'argent et le sel de baryte.

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DU SALICYLAMIDE

MÉTHYLSALICYLAMIDE.

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^{9}AzO^{4}.$$
$$\text{At...}\ C^{8}H^{9}AzO^{2} = C^{6}H^{4} \begin{cases} OCH^{3} \\ COAzH^{2}. \end{cases}$$

Le méthylsalicylamide s'obtient en chauffant à 150 degrés, pendant quelques heures, le méthylsalicylate de méthyle avec 5 à 6 fois son volume d'ammoniaque (M. Grimaux) :

$$\underbrace{C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3})^{2}O^{6}}_{\text{Méthylsalicylate de méthyle.}} + AzH^{3} = \underbrace{C^{16}H^{9}AzO^{4}}_{\text{Méthyl-salicylamide.}} + \underbrace{C^{2}H^{4}O^{2}}_{\text{Alcool méthylique.}}.$$

On évapore ensuite au bain-marie et on reprend par l'éther. Il se sépare de la solution éthérée en aiguilles brillantes, fusibles à 128-129 degrés, et distillant presque sans altération à 180 degrés.

ÉTHYLSALICYLAMIDE.

$$\text{Éq...}\ C^{18}H^{11}AzO^{4}.$$
$$\text{At...}\ C^{9}H^{11}AzO^{2} = C^{6}H^{4} \begin{cases} OC^{2}H^{5} \\ COAzH^{2}. \end{cases}$$

L'éthylsalicylamide résulte de l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'éthylsalicylate de méthyle (M. Limpricht).

A froid, la réaction demande quelques jours pour s'effectuer; en tubes à 100 degrés, il suffit de quelques heures.

Propriétés. — Corps soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude. Il se sépare de sa solution éthérée en beaux cristaux.

Point de fusion : 110 degrés ; à température plus élevée, cet amide se volatilise sans altération. C'est, du reste, un corps très stable, car il résiste à l'action d'une lessive de potasse chaude qui le dissout, et il se sépare sans altération par refroidissement de ses solutions dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique. Les persels de fer le colorent en rouge.

ISOPROPYLSALICYLAMIDE.

Éq... $C^{20}H^{13}AzO^4$.

At... $C^{10}H^{13}AzO^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} OC^3H^7 \\ COAzH^2 \end{matrix} \right.$.

Même procédé de préparation que pour l'amide éthylé, en partant de l'isopropylsalicylate de méthyle.

Fines aiguilles, solubles dans l'alcool et dans l'éther ; également solubles dans l'eau chaude et dans les alcalis (Kraut, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CL, p. 8).

DISALICYLAMIDE.

Éq.. $C^{28}H^{11}AzO^8 = \left. \begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ C^{14}H^5O^4 \\ H \end{matrix} \right\} Az.$

At... $C^{14}H^{11}AzO^4 = (OH.C^6H^4.CO)^2AzH.$

Pour l'obtenir, on chauffe l'amide salicylique dans un courant de gaz chlorhydrique :

$$2(C^{14}H^5O^4.AzH^2) = (C^{14}H^5O^4)^2AzH + AzH^3.$$

Il est en aiguilles soyeuses comme l'amiante, blanc jaunâtre, fusibles à 197-199 degrés en se décomposant en partie.

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, peu soluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant et l'acide acétique.

La solution alcoolique donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge.

Le *composé monoargentique*, $C^{28}H^{10}AgAzO^8$, est un corps cristallisé, jaune.

Le *chlorhydrate*, $2\,C^{28}H^{11}AzO^8.HCl$, se forme par action de l'acide chlorhydrique sur une solution éthérée de disalicylamide.

Il est en aiguilles brillantes. C'est un sel peu stable, car il perd bien facilement de l'acide chlorhydrique (Schulerud, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXII, p. 289).

ACIDE SALICYLURIQUE.

Éq... $C^{18}H^9AzO^8$.
At... $C^9H^9AzO^4 = OH.C^6H^4.CO.AzH.CH^2.CO^2H$.

Il y a entre l'acide salicylurique et l'acide salicylique les mêmes rapports qu'entre l'acide hippurique et l'acide benzoïque :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^6}_{\text{Acide salicylique.}} + \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycol-amine.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^{18}H^9AzO^8}_{\text{Acide salicylurique.}}.$$

De même :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycol-amine.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^{18}H^9AzO^6}_{\text{Acide hippurique.}}.$$

L'acide salicylurique est donc l'amide de l'acide salicylique et de la glycolamine. Cet acide a été étudié spécialement par Bertagnini (*Il Nuovo Cimento*, t. I, p. 363; *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XLVII, p. 178).

Il se produit par l'ingestion dans l'organisme de l'acide salicylique et il s'extrait de l'urine.

Préparation. — On évapore l'urine de manière à la réduire à un petit volume, on sépare l'eau mère des sels et on l'agite avec de l'éther. L'éther est séparé, abandonné à l'évaporation spontanée, et il laisse une liqueur aqueuse fortement acide qui, par une nouvelle évaporation, se prend en cristaux. Ces cristaux sont purifiés par expression et dissolution dans l'eau bouillante : ils sont constitués par un mélange d'acide salicylique et d'acide salicylurique. On chauffe ces cristaux à 140-150 degrés dans un courant d'air; l'acide salicylique est volatilisé, tandis que l'acide salicylurique constitue le résidu.

On le fait cristalliser en solution aqueuse.

Propriétés. — Aiguilles minces et brillantes, obtenues au moyen de la solution aqueuse, douées d'une réaction très acide et possédant un goût amer. Elles sont très solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Point de fusion : 160 degrés.

Chauffé à 170 degrés, cet acide brunit en s'altérant.

Les persels de fer le colorent en violet.

Il est plus stable en présence des alcalis qu'en présence des acides; il résiste pendant plusieurs heures à une solution d'eau de baryte caustique bouillante. Avec l'acide chlorhydrique, il se dédouble conformément à la réaction :

$$\underbrace{C^{18}H^9AzO^8}_{\text{Acide salicylurique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^6}_{\text{Acide salicylique.}} + \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycol-amine.}}.$$

Sa solution aqueuse à l'ébullition décolore l'oxyde de plomb, et par refroidissement il se sépare de petites aiguilles.

SALICYLURATES.

Les salicylurates cristallisent bien.

Salicylurate de baryte. — On fait réagir l'acide sur le carbonate de baryte. Prismes durs et transparents.

Salicylurate de chaux. — Même procédé de préparation que le sel de baryte.

Aiguilles solubles dans l'eau bouillante et insolubles dans l'alcool.

On a obtenu un autre sel par addition d'une petite quantité de lait de chaux à une solution chaude d'acide salicylurique.

Ce second sel est en petites lamelles brillantes, insolubles dans l'eau bouillante.

DÉRIVÉS OBTENUS AVEC LES CHLORURES ACIDES

BENZOYLSALICYLAMIDE.

Éq... $C^{28}H^{11}AzO^6$.

At... $C^{14}H^{11}AzO^3 = C^6H^4 \begin{cases} O.C^7H^5O \\ CO.AzH^2. \end{cases}$

Formation. — On fait réagir le chlorure benzoïque et le salicylamide :

$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^4}_{\text{Salicylamide.}} + \underbrace{C^{14}H^5ClO^2}_{\text{Chlorure benzoïque.}} = \underbrace{C^{28}H^{11}AzO^6}_{\text{Benzoyl-salicylamide.}} + HCl.$$

Préparation. — On effectue la réaction entre 120 et 145 degrés et on chauffe tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique.

On lave le produit à l'éther, on le reprend par l'alcool bouillant qui, en refroidissant, l'abandonne en flocons cristallins.

Propriétés. — Cet amide est très soluble dans l'ammoniaque. Cette solution précipite le sulfate de cuivre en bleu clair, l'azotate d'argent en jaune clair, l'acétate de plomb en jaune clair.

C'est un amide instable, car déjà à froid les alcalis le dédoublent en salicylamide et acide benzoïque.

BENZOYLSALICYLONITRILE, $C^{28}H^9AzO^4$.

Ce nitrile se forme quand on chauffe le benzoylsalicylamide (M. Limpricht) :

$$C^{28}H^{11}AzO^6 = H^2O^2 + C^{28}H^9AzO^4.$$

L'essence de *Gaulteria procumbens* donne avec le benzamide une combinaison :

$$\text{Éq...}\ C^{56}H^{22}Az^4O^2,$$
$$\text{At...}\ C^{28}H^{22}Az^4O,$$

que nous nous contenterons d'indiquer (Guareschi, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CLXXI, p. 143).

CUMYLSALICYLAMIDE.

$$\text{Éq...}\ C^{34}H^{17}AzO^6.$$
$$\text{At...}\ C^{17}H^{17}AzO^3 = C^6H^4\begin{cases}C^{10}H^{11}O^2\\ CO.AzH^2.\end{cases}$$

Amide préparé comme le composé précédent en partant du chlorure de cumyle et du salicylamide (Gerhardt et Chiozza).

Par refroidissement de sa solution dans l'alcool bouillant, il se sépare en aiguilles très fines, fusibles à 200 degrés.

SALICYLONITRILE.

$$\text{Éq...}\ C^{14}H^5AzO^2.$$
$$\text{At...}\ C^7H^5AzO = C^6H^4\begin{cases}OH\\ CAz.\end{cases}$$

SYN. — *Salicylimide.*

Formation. — 1° On déshydrate le salicylamide par la chaleur (M. Limpricht).

2° On déshydrate le salicylamide par l'anhydride phosphorique (M. Grimaux, *Bull. chim.*, t. XIII, p. 26).

Préparation. — 1° On chauffe un certain temps le salicylamide à 270 degrés et, après refroidissement, on lave le résidu avec de l'alcool. On traite par l'ammoniaque alcoolique, qui, par évaporation, abandonne le salicylonitrile.

2° On chauffe le salicylamide entre 270 et 300 degrés pendant quelques heures. Une petite quantité de salicylamide distille, en même temps que de l'eau, un

peu de phénol et un peu d'ammoniaque. Le résidu est lavé à l'eau bouillante, puis dissous, à l'ébullition, dans du sulfure de carbone ou même dans de l'essence de térébenthine. Les flocons cristallins jaunes qui se séparent sont lavés à l'éther.

Propriétés. — Primitivement, M. Limpricht avait qualifié ce corps de salicylimide, mais M. Grimaux démontra que c'est un nitrile. Le point de fusion élevé de ce corps, 195 degrés, sa grande stabilité font supposer à M. Grimaux qu'il répond non à $C^{14}H^5AzO^2$, mais bien à un polymère du salicylonitrile.

Polymère. — La formule serait $(C^{14}H^5AzO^2)^n$. Ce dernier corps est une poudre jaune clair, cristalline, presque insoluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, un peu soluble dans le sulfure de carbone, soluble dans 200 parties d'essence de térébenthine bouillante.

La lessive de potasse ou la solution alcoolique de potasse le dissout à l'ébullition sans le détruire, car l'addition d'acide reprécipite le nitrile. La potasse en fusion en dégage de l'ammoniaque et donne du salicylate.

Point de fusion : 280-285 degrés. Il se sublime vers 350 degrés sans s'altérer; les vapeurs condensées donnent de petits cristaux jaunes.

Le brome le transforme en un produit de substitution bromée qui, chauffé avec un peu de potasse, de façon à ne pas le dissoudre complètement, se transforme en une poudre rouge vif.

Quelquefois, le salicylonitrile donne la même coloration dans les mêmes conditions, sans que la cause de cette coloration ait été déterminée.

Le perchlorure de phosphore le transforme en métachlorobenzonitrile, $C^{14}H^4ClAz$.

Le chlorure de benzoyle le transforme en benzoylsalicylonitrile.

NITRILE ACÉTOSALICYLIQUE.

Éq... $C^{18}H^7AzO^4$.
At... $C^9H^7AzO^2 = C^2H^3O^2.C^6H^4.CAz$.

Il est obtenu, en faisant réagir la salicylaldoxime et le chlorure acétique, ou l'anhydride acétique (Lach, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 1572).

C'est un liquide bouillant à 252-254 degrés.

BENZOYLSALICYLONITRILE.

Éq... $C^{28}H^9AzO^4$.
At... $C^{14}H^9AzO^2 = C^6H^4 \langle {O.C^7H^5O \atop CAz}$.

Ce nitrile a été préparé par M. Henry.

Formation. — On chauffe à 270 degrés le benzoylsalicylamide (Limpricht,

Ann. der Chem. u. Phar., t. IXC, p. 250), ou on chauffe le polynitrile salicylique et le chlorure benzoïque (Henry) :

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^{14}H^5AzO^2 = HCl + C^{28}H^9AzO^4.$$

Préparation. — On lave le produit de la réaction à l'alcool froid; on reprend le résidu par l'alcool bouillant en présence de noir, et on laisse cristalliser.

Propriétés. — Le benzoylsalicylonitrile cristallise en paillettes blanches, brillantes, fusibles à 148-149 degrés, solubles dans l'alcool bouillant; cette solution est colorée en rouge par le chlorure ferrique.

Produits de substitution de l'acide salicylique.

AMIDES DES ACIDES CHLOROSALICYLIQUES.

L'*amide* de l'acide $CO^2H : OH : Cl = 1 : 2 : 5$,

$$\text{Éq...}\ C^{14}H^6ClAzO^4,$$
$$\text{At...}\ C^7H^6ClAzO^2 = OH.C^6H^3Cl.CO.AzH^2,$$

est en aiguilles, fusibles à 222-223 degrés, très solubles dans l'alcool (Smith, *Jahres.*, 1864, p. 385, etc.).

L'*amide de l'acide dichloré* est en aiguilles, fusibles à 209 degrés (Smith), très solubles dans l'alcool.

AMIDES DES ACIDES NITROSALICYLIQUES.

On connaît depuis longtemps un nitrosalicylamide; mais, dans les conditions où l'acide nitrosalicylique avait été préparé, il est, d'après Piria, Schiff et Masino, un mélange de deux isomères. Nous décrirons cependant d'abord l'amide qui dérive de cet acide mal défini.

NITROSALICYLAMIDE.

$$\text{Éq...}\ C^{14}H^6Az^2O^8 = C^{14}H^6(AzO^4)AzO^4.$$
$$\text{At...}\ C^7H^6Az^2O^4 = C^6H^3(AzO^2)OH.COAzH^2.$$

Formation. — On fait agir l'ammoniaque aqueuse sur le nitrosalicylate de méthyle (M. Cahours).

Préparation. — Le nitrosalicylate de méthyle est mis en contact avec 8 ou 10 volumes d'ammoniaque aqueuse et s'y dissout au bout de quelques semaines. La solution est évaporée au bain-marie et précipitée par un acide. On fait cristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — Petits cristaux jaunes très brillants. Chauffés, ils se volatilisent sans se décomposer complètement.

Ils sont solubles dans l'ammoniaque, la potasse et la soude sans décomposition à froid, tandis qu'à l'ébullition on régénère de l'acide nitrosalicylique et de l'ammoniaque. Le nitrosalicylamide est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther, presque insoluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau bouillante.

Les persels de fer colorent sa solution aqueuse en rouge-cerise.

AMIDE DE L'ACIDE O-NITROSALICYLIQUE.

$$CO^2H : OH : AzO^2 = 1 : 2 : 6.$$

Il n'a point été étudié.

On a l'amide de cet *acide méthylé*. Cet AMIDE,

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^8Az^2O^8,$$
$$\text{At...}\ CH^3O.C^6H^3(AzO^2).CO.AzH^2,$$

se forme quand on fait bouillir pendant plusieurs jours le nitrile dont on va parler ci-dessous avec 1/2 molécule de baryte, à l'état de dissolution étendue (eau de baryte faible) (Lobry, *Recueil des trav. chimiq. des Pays-Bas*, t. II, p. 217).

Il est en aiguilles jaunâtres, fusibles à 195 degrés, assez solubles dans l'acétone, très peu solubles dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine.

Un NITRILE,

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^6Az^2O^6,$$
$$\text{At...}\ CH^3O.C^6H^3(AzO^2).CAz,$$

est obtenu au moyen du m-dinitrobenzol, du cyanure de potassium et de l'alcool méthylique (Lobry, *loc. cit.*, t. II, p. 212).

Préparation. — On le prépare comme le nitrile éthylique dont il est parlé ici plus loin.

Propriétés. — Il cristallise dans l'alcool en aiguilles, fusibles à 171 degrés, et se décompose, sous l'influence de l'acide chlorhydrique très concentré, agissant à chaud, en opérant en tube scellé à 160-170 degrés, en gaz carbonique, chlorhydrate d'ammoniaque, chlorure de méthyle et m-nitrophénol.

Par une ébullition de plusieurs jours en présence d'eau de baryte, renfermant 1/2 molécule de baryte, ce nitrile s'hydrate et donne l'amide. Avec la potasse alcoolique à l'ébullition, on a le nitrile substitué de l'alcool; le groupement at. AzO^2 étant remplacé par le résidu alcoolique oxydé OR, soit, dans le cas de l'alcool éthylique par $O^2C^4H^5$, il y a formation simultanée de nitrite de potasse.

Avec le cyanure de potassium et l'esprit de bois, on a le nitrile :

$$\text{Éq...}\ (C^2H^3O^2)^2C^{12}H^3.C^2Az,$$
$$\text{At...}\ (CH^3O)^2C^6H^3.CAz.$$

AMIDE ÉTHYLÉ.

Éq... $C^{18}H^{10}Az^2O^8$.
At... $C^9H^{10}Az^2O^4 = C^2H^5O.C^6H^3(AzO^2).CO.AzH^2$.

L'amide se forme quand on chauffe à l'ébullition pendant quelques jours le nitrile ci-dessous décrit avec de l'eau de baryte étendue, renfermant 1/2 molécule d'hydrate de baryte pour 1 molécule de nitrile (Lobry, *Rec. de trav. chim. des Pays-Bas*, t. II, p. 217).

Corps fusible à 197 degrés.

NITRILE ÉTHYLÉ.

Éq... $C^{18}H^8Az^2O^6$.
At... $C^9H^8Az^2O^3 = C^2H^5O.C^3H^4(AzO^2).CAz$.

Il est préparé avec le m-dinitrobenzol, le cyanure de potassium et l'alcool (Lobry, *loc. cit.*, p. 210).

Préparation. — On dissout 100 grammes de m-dinitrobenzol dans 1 litre 1/2 d'alcool bouillant, on laisse refroidir à 40 degrés et on ajoute à la solution 45 grammes de cyanure de potassium dissous dans un peu d'eau.

On abandonne pendant un jour, on chauffe ensuite et on filtre; le précipité desséché est chauffé avec de l'acide azotique à 1,35, tant que la solution brunit légèrement. On précipite ensuite par l'eau, et le précipité est mis à cristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — Dans l'alcool, ce nitrile cristallise en tables, fusibles à 137 degrés, solubles dans le chloroforme froid, l'acétone et l'éther acétique.

Il est très facilement soluble dans la benzine bouillante, l'alcool et le sulfure de carbone; moins soluble dans l'éther, très peu soluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

C'est un corps non volatil, même avec la vapeur d'eau, et difficilement sublimable. L'acide chlorhydrique concentré agit sur lui comme sur le nitrile méthylé. Il en est de même de l'action de l'eau de baryte, de la potasse et de l'alcool.

AMIDE DE L'ACIDE DISSYMÉTRIQUE M-NITROSALICYLIQUE.

$CO^2H : OH : AzO^2 = 1 : 2 : 5$.

L'*amide*,

Éq... $C^{14}H^6Az^2O^8$,
At... $C^7H^6Az^2O^4 = OH.C^6H^3(AzO^2).CO.AzH^2$,

se forme quand on traite à 140 degrés l'éther éthylique de l'acide par l'ammoniaque alcoolique (Hübner, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CXCV, p. 15).

Il est en longues aiguilles incolores, fusibles à 225 degrés, facilement solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, sensiblement solubles dans l'eau froide.

Le chlorure ferrique colore la solution aqueuse en rouge-sang.

Cet amide se conduit comme un acide; il dégage le gaz carbonique des carbonates et donne des sels.

Sels du nitrosalicylamide.

Sel de potasse, $C^{14}H^5KAz^2O^8+H^2O^2$. — Aiguilles rouges.

Sel de chaux :

Éq... $C^{14}H^5CaAz^2O^8+2H^2O^2$.
At... $(C^7H^5Az^2O^4)^2Ca+4H^2O$.

Cristaux plats, jaunes, très solubles dans l'eau.

Sel de baryte. — Même formule que le sel de chaux, propriétés analogues; il est cristallisé en aiguilles.

Sel de plomb. — Même formule que le sel précédent. C'est un précipité jaune.

Il y a un *anilide*.

AMIDE DE L'ACIDE M-NITROSALICYLIQUE.

$CO^2H : OH : AzO^2 = 1 : 2 : 3.$

L'*amide* résulte de l'action à 100 degrés de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther éthylique de l'acide.

Longues aiguilles fusibles à 145-146 degrés, se colorant en rouge-sang avec chlorure ferrique (Hübner, *Ann. der Chem. und. Phar.*, t. XCCV, p. 31).

Sels de l'amide.

Sel de chaux, $C^{14}H^5CaAz^2O^8+2H^2O^2$. — C'est un précipité jaune, très peu soluble dans l'eau.

Sel de baryte, $C^{14}H^5BaAz^2O^8+H^2O^2$. — Précipité cristallin, jaune clair, très peu soluble dans l'eau.

Sel de plomb, $C^{14}H^5PbAz^2O^8.PbO.HO+2H^2O^2$. — Précipité jaune foncé.

AMIDE DE L'ACIDE CHLORONITROSALICYLIQUE.

L'*amide* de l'acide chloronitrosalicylique, acide fusible à 162-163 degrés, s'obtient en chauffant avec l'ammoniaque alcoolique l'éther éthylique de l'acide.

Il présente l'aspect d'une masse cristalline fusible à 199 degrés, très peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool. Un métal y remplaçant l'hydrogène, il donne des sels.

Sels de l'amide chloronitrosalicylique.

Sel de potasse, $C^{14}H^4KClAz^2O^8$. — Ce sel est en aiguilles jaune rouge.

Sel de baryte, $C^{14}H^4BaClAz^2O^8$. — Il est en courtes aiguilles rouge-sang, très peu solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'eau froide (Smith, Pierce, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 34; Smith, *Ber.*, t. XI, p. 1227).

II

Amides de l'acide m-oxybenzoïque.

AMIDE M-OXYBENZOIQUE.

Éq... $C^{14}H^7AzO^4$.
At... $OH.C^6H^4.CO.AzH^2$.

Formation. — On chauffe l'azotate de m-diazobenzamide avec de l'eau (Griess, *Zeits. für Chem.*, 1886, p. 1).

On l'obtient encore par l'éther éthyloxybenzoïque et l'ammoniaque très concentrée (Schulerud, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXII, p. 290).

Propriétés. — Cet amide se sépare de la solution dans l'eau bouillante, par le refroidissement, en fines lamelles. Ces cristaux fondent à 167 degrés, sont peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; ils sont insolubles dans les autres dissolvants neutres ordinaires.

Ils ont un goût amer.

On a préparé également un *anilide*.

ACIDE OXY-HIPPURIQUE.

L'acide oxy-hippurique se rattache à l'amide précédent; il suffit, en effet, de supposer que le groupement amidogène AzH^2 est remplacé par $AzHC^4H^3O^4$, en at. $AzH : CH^2.COOH$, pour avoir cet acide amide complexe.

OXYBENZONITRILE.

Éq... $C^{14}H^5AzO^2$.
At... $C^7H^5AzO = C^6H^4 \langle {}^{OH}_{CAz}$.

Formation. — 1° On chauffe à la température de l'ébullition une solution aqueuse de sulfate de m-diazobenzonitrile (Griess, *Ber.*, t. VIII, p. 859).

2° On chauffe à 220-230 degrés, dans un courant de gaz ammoniac, de l'acide m-oxybenzoïque. Dans de telles conditions, les acides ortho et para ne donneraient point de nitrile.

3° On obtient encore ce nitrile, mais en très petite quantité, en distillant un mélange d'acide oxybenzoïque et de sulfocyanate de potasse. (Smith, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XVI, p. 221).

Propriétés. — Il cristallise dans l'alcool en petits prismes rhombiques, dans l'eau en lamelles fusibles à 82 degrés. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans l'eau bouillante. Sa saveur est sucrée d'abord, puis styptique et brûlante.

Chauffé avec l'acide chlorhydrique, il se décompose en ammoniaque et acide oxybenzoïque, conformément à la réaction générale.

Amides de l'acide p-nitrooxybenzoïque.

$CO^2H : OH : AzO^2 = 1 : 3 : 4.$

Le *nitrile*,

Éq... $C^{14}H^4Az^2O^6$,
At... $C^7H^4Az^2O^3 = C^6H^3(AzO^2) \langle {}^{OH}_{CAz}$,

est formé par réaction entre le nitrile oxybenzoïque et l'acide azotique fumant (Smith, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XVI, p. 227). Il est en cristaux fusibles à 182-183 degrés, solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Il développe par le chlorure ferrique une coloration rouge foncé très marquée et se combine avec les bases pour donner des sels généralement assez solubles.

Il convient cependant de reconnaître qu'on ne sait pas, en réalité, de quel acide dérive ce nitrile.

III

Amides de l'acide para-oxybenzoïque.

Aux amides de cet acide se rattache l'acide p-oxybenzuramique.

ACIDE P-OXYBENZURAMIQUE.

Éq... $C^{18}H^9AzO^8$.
At... $C^9H^9AzO^4 = OH.C^6H^4.CO.AzH.CH^2.CO^2H$.

Cet acide a été retrouvé dans l'urine des chiens auxquels on a fait absorber de l'acide p-oxybenzoïque (Bauman, Herter, *Zeits. für phys. Chem. Hoppe-Seyler' s.*, t. I, p. 260).

Il passe également dans l'urine après ingestion d'hydro-p-cumarate de soude (Schotten, *Zeitsch. Hoppe Seyler' s.*, t. VII, p. 26).

Il cristallise en prismes courts, fusibles à 228 degrés en se décomposant; ces cristaux sont assez solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther anhydre.

L'acide chlorhydrique, mais seulement quand il est concentré, donne à chaud de la glycolamine et de l'acide p-oxybenzoïque.

L'eau bromée le précipite au bout de quelques instants.

ACIDE ANISURAMIQUE.

Éq... $C^{20}H^{11}AzO^8$.
At... $C^{10}H^{11}AzO^4 = CH^3O.C^6H^4.CO.AzH.CH^2.CO^2H$.

On fait réagir la glycolamine argentique et le chlorure d'anisyle (Cahours).

L'acide anisique, par son passage dans l'urine, est transformé en acide anisuramique (Grœbe, Schultzen, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLII, p. 348).

Cristaux lamellaires, peu solubles dans l'eau froide, et excessivement solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de chaux* $C^{20}H^{10}CaAzO^8 + 3\,HO$ est en tables, très solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel d'argent* est un précipité incolore, soluble dans l'eau bouillante qui, en refroidissant, l'abandonne en petites tables cunéiformes.

P-OXYBENZAMIDE.

Éq... $C^{14}H^7AzO^4 + H^2O^2$.
At... $OH.C^6H^4.CO.AzH^2 + H^2O$.

Formation. — On chauffe pendant dix heures, à 130 degrés, 10 grammes d'éther éthyl-p-oxybenzoïque et 35 grammes d'ammoniaque aqueuse à 33 pour 100 (Hartmann, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XVI, p. 50).

Propriétés. — Aiguilles perdant à 100 degrés leur eau de cristallisation et fondant à 162 degrés. Ce corps est difficilement soluble dans l'éther et l'eau froide, très soluble dans l'alcool et l'eau bouillante, et à peu près insoluble dans les autres dissolvants ordinaires. C'est un corps chimiquement indifférent, se combinant aux acides et aux bases.

Le *sel de soude* précipite à l'état cristallin quand dans une solution alcoolique de l'amide on ajoute de la lessive de soude.

Le *chlorhydrate*, $C^{14}H^{7}AzO^{4}.2HCl$, est produit par action du gaz chlorhydrique sur l'amide. Il est fusible à 205-206 degrés.

Il est soluble dans l'eau, mais en se décomposant quand on chauffe la solution.

ANISAMIDE.

Éq... $C^{16}H^{9}AzO^{4}$.

At... $C^{6}H^{4}\langle{}^{CH^{3}O}_{CO.AzH^{2}}$.

L'anisamide est obtenu quand on fait réagir le chlorure anisique et l'ammoniaque (Cahours).

Il est en prismes fusibles à 137-138 degrés, bouillant à 295 degrés (Henry).

II

AMIDES DES ACIDES EN $C^{16}H^{8}O^{6}$.

Il n'y a rien à dire des amides des différents acides en $C^{16}H^{8}O^{6}$, excepté des amides des acides oxyphénylacétiques et d'un amide dérivant d'un acide retiré de la graine de moutarde blanche.

AMIDES DE L'ACIDE M-OXYPHÉNYLACÉTIQUE.

On connaît le nitrile.

NITRILE.

Éq... $C^{16}H^{7}AzO^{2}$.

At... $C^{8}H^{7}AzO = OH.C^{6}H^{4}.CH^{2}.CAz$.

Pour l'obtenir, on traite une solution de cyanure m-amidobenzylique dans l'acide chlorhydrique étendu par 1 molécule d'azotite de soude (Salkowski, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 506).

Il est en tables rhombiques, fusibles à 52-53 degrés, facilement solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et l'éther. La solution aqueuse est colorée en violet par le chlorure ferrique.

AMIDES DE L'ACIDE P-OXYPHÉNYLACÉTIQUE.

On connaît le nitrile.

NITRILE.

Il se forme quand on traite une solution acide de cyanure p-amidobenzylique, obtenu par réduction du cyanure p-nitrobenzylique, par le nitrite de soude (H. Salkowski).

Ce nitrile cristallise en grandes tables brillantes, fusibles à 69-70 degrés, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse se colore en violet avec le chlorure ferrique.

Amides de l'acide méthoxyphénylamidoacétique.

De cet acide dérive le NITRILE :

Éq... $C^{18}H^{10}Az^2O^2$.
At... $C^9H^{10}Az^2O = CH^3O.C^6H^4.CH(AzH^2).CAz$.

Pour obtenir ce nitrile, on fait digérer, pendant dix heures, le cyanhydrate de l'aldéhyde anisique avec 1 molécule d'ammoniaque alcoolique. On chauffe à 60-80 degrés (Tiemann, Köhler, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 1979).

Ce nitrile présente l'aspect d'une huile.

Amide d'un acide de la graine de moutarde blanche,
dont la formule est $C^{16}H^8O^6$.

L'acide $C^{16}H^8O^6$ est peut être de l'acide o-oxyphénylacétique.

Son NITRILE cristallise dans l'eau en tables lamellaires, dans l'éther en cristaux plats monocliniques (Will, Laubenheimer, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCCIX, p. 155).

Il est en cristaux, fusibles à 69 degrés, très peu solubles dans l'eau froide et la benzine, très solubles dans ces mêmes liquides bouillants, ainsi que dans l'alcool et dans l'éther.

Il est soluble dans les alcalis sans décomposition, car les acides le reprécipitent inaltéré.

Il réduit à chaud la solution ammoniacale d'argent avec formation d'un miroir métallique.

III

AMIDES DES ACIDES EN $C^{18}H^{10}O^6$.

AMIDE DE L'ACIDE PHLORÉTINIQUE.

L'acide phlorétinique, ou acide paraphlorétique, ou acide o-oxyhydroatropique, a pour formule de constitution :

$$\text{At}\ldots\ C^9H^{10}O^3 = C^6H^4\begin{cases}OH \\ CH\begin{cases}CH^3 \\ COOH.\end{cases}\end{cases}$$

L'AMIDE,

$$\text{Éq}\ldots\ C^{18}H^{11}AzO^4,$$
$$\text{At}\ldots\ C^9H^{11}AzO^2 = C^6H^4\begin{cases}OH \\ CH\begin{cases}CH^3 \\ CO.AzH^2,\end{cases}\end{cases}$$

s'obtient en faisant agir l'ammoniaque concentrée sur l'éther éthylique de l'acide (Hlasiwetz, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CII, p. 162).

Il cristallise dans l'eau en prismes fins et courts, fusibles à 110-115 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Parmi les amides dérivant des acides en $C^{18}H^{10}O^6$, trouve place un composé important, la tyrosine.

TYROSINE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{18}H^{11}AzO^6.$$
$$\text{At}\ldots\ C^9H^{11}AzO^3 = C^6H^4\begin{cases}OH \\ C^2H^3(AzH^2).COOH,\end{cases}$$
$$\text{ou}\ \ C^6H^4\begin{cases}OH_{(4)} \\ CH^2_{(1)}CH(AzH^2).COOH.\end{cases}$$

SYN. — *Acide paraoxyphénylamidopropionique, acide amidohydroparacoumarique, acide amidoparahydroxyphényllactique.*

Découverte. — La tyrosine a été découverte en 1846 par Liebig, qui l'obtint en fondant de la caséine et de la potasse.

Warren de la Rue la trouva dans la cochenille.

Elle fut obtenue par Bopp, Leyer, Köller, Hinterberger et Schützenberger, au moyen de la caséine, de la fibrine ou de l'albumine et de l'acide sulfurique étendu agissant à chaud, par action de l'acide sulfurique sur la corne et de la baryte sur les albuminoïdes.

Origine. — Elle se rencontre dans quelques glandes, telles que la rate et le pancréas. Elle existe dans le foie malade, dans le sang de la veine hépatique et de la veine porte chez les malades atteints d'affections du foie, dans la bile des typhiques, dans l'urine en cas d'affection hépatique, chez les animaux inférieurs tels que les arthropodes.

Dans l'organisme animal, on la trouve souvent avec la leucine. Elle existe en petite quantité dans les graines germées des cucurbitacées. Un kilogramme de graine donne environ 15 centigrammes de tyrosine. On l'a trouvée en petite quantité dans la mélasse de betterave.

Formation. — Elle prend naissance en même temps que la leucine, que de l'acide amidosuccinique et que de l'acide glutamique, lorsqu'on soumet des matières albumineuses, de la corne, etc., à une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu. Elle se forme également par la fusion potassique de ces mêmes substances.

Elle se produit, accompagnée de leucine, dans la putréfaction du sang défibriné.

Les produits animaux transformables en tyrosine donnent un rendement variable; citons les chiffres suivants :

Proportions de leucine et de tyrosine données par les matières albuminoïdes. — Erlenmeyer et Schœffer ont trouvé les résultats suivants en employant l'acide sulfurique étendu :

	Leucine.	Tyrosine.
Cartilage	36 à 45 p. 100	0,25 p. 100
Fibrine du sang	14 —	2 —
— des muscles	18 —	1 —
Albumine de l'œuf	10 —	1 —
Corne	10 —	3,6 —

Dans la décomposition des matières albuminoïdes, Schützenberger a trouvé :

	Tyrosine.
Albumine	2,3 à 2,40 p. 100
Caséine	4,12 —
Hémiprotéine	2,20 —
Fibrine du sang de cheval	3,2 à 3,5 —
Fibrine végétale	2,00 —

Préparation. — 1° Elle se forme en même temps que la leucine quand on prépare la leucine par le procédé de Hinterberger.

2° On peut en retirer, quand on prépare la leucine par le procédé de Schwanert.

3° Il n'y a aucun intérêt à préparer la tyrosine avec les graines de cucurbitacées; elles en contiennent trop peu. Nous indiquons cependant ce procédé.

Pour retirer la tyrosine, on traite les graines par l'eau froide; après épuise-

ment, on fait bouillir la solution, afin de coaguler les matières albuminoïdes, on filtre et on concentre.

On précipite par l'alcool pour obtenir la tyrosine pure (Schulze et Barbieri, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1878, p. 710 et 1234).

4° Le procédé de préparation pratique est le suivant, qui est à peu de chose près le procédé de Staedeler :

On fait bouillir pendant seize heures, tout en remplaçant l'eau qui s'évapore, 1 partie de corne réduite en petits morceaux avec 2 parties d'acide sulfurique concentré étendu d'avance de quatre fois son volume d'eau; on neutralise ensuite le liquide par un lait de chaux et on évapore à moitié la solution filtrée. On acidifie alors par l'acide sulfurique et l'on additionne de carbonate de plomb, de manière à former une sorte de pâte claire. La solution qui renferme la tyrosine à l'état de sel de plomb est traitée par l'hydrogène sulfuré, filtrée et évaporée. La tyrosine se sépare alors, et peut être facilement purifiée au moyen de quelques cristallisations.

La leucine est dans les eaux mères.

Propriétés. — La tyrosine cristallise en longs prismes, incolores, fusibles, ordinairement groupés en étoiles. Parfois elle constitue une masse cohérente blanche, soyeuse, formée par de longues aiguilles superposées; ces longues aiguilles sont à leur tour formées par de petites aiguilles en étoiles (Funke).

Elle est insipide, inodore, difficilement soluble dans l'eau froide et dans l'alcool faible, plus soluble dans ces liquides chauds, et insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. Elle se dissout dans les solutions acides ou alcalines. Sa solution aqueuse donne par l'ébullition, avec une solution aussi neutre que possible de nitrate de mercure, un précipité volumineux, jaunâtre, qui se colore en rouge-cerise foncé par une ébullition prolongée avec un peu d'acide nitreux, c'est-à-dire un peu d'acide nitrique fumant additionné d'eau. Cette réaction permet de retrouver des traces de tyrosine.

Elle est lévogyre; son pouvoir rotatoire est :

En solution chlorhydrique...... $\alpha_D = -7°,98$
En solution potassique......... $\alpha_D = -9°,01$

(J. Mauthner, *Monats. für Chem.*, t. III, p. 343).

Chauffée, la tyrosine se décompose en donnant du phénol et d'autres composés.

Comme les acides amidés, elle se combine soit aux bases, soit aux acides; c'est ce qui explique sa facile solubilité dans l'ammoniaque. Elle se sépare de cette solution ammoniacale sans altération par évaporation spontanée et donne ainsi des cristaux volumineux. Cette solution précipite la tyrosine par neutralisation de l'ammoniaque quand on ajoute peu à peu un acide dilué.

Chauffée avec de la potasse, elle fournit de l'acide para-oxybenzoïque, de l'acide acétique et de l'ammoniaque. De même par fusion avec la soude, elle donne de l'acide para-oxybenzoïque et pas trace d'acide salicylique (Ost).

Oxydée par le permanganate, elle fournit une petite quantité d'acide carbonique, d'après Drechsel (*Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XII, p. 417).

L'acide azotique étendu (4 parties d'acide concentré, 4 parties d'eau) et 1 partie de tyrosine, donnent à froid un *nitrate de nitrotyrosine*, en cristaux bien formés, dont la solution précipitée par l'ammoniaque fournit la *nitrotyrosine*, $C^{18}H^{10}(AzO^4)AzO^6$, en minces aiguilles jaune pâle, peu solubles dans l'eau.

Si l'on évapore la solution azotique à une chaleur modérée, il se forme de l'*azotate de dinitrotyrosine*, qui reste sous forme de résidu jaune si l'on évapore à sec, et qui se colore en brun rouge par action de la potasse où de l'ammoniaque.

La *dinitrotyrosine*, $C^{18}H^9(AzO^4)^2AzO^6$, cristallise en paillettes jaune d'or.

En même temps que ces deux tyrosines nitrées se forment, l'acide nitrique donne naissance à une matière colorante rouge, l'*érythrosine*, qui présente une certaine analogie avec l'hématine.

Avec l'acide sulfurique concentré, à chaud, la tyrosine donne plusieurs acides sulfoconjugués, dont les sels solubles sont colorés fortement en violet par le perchlorure de fer.

Cette réaction a été utilisée pratiquement comme il suit : un fragment du corps considéré comme de la tyrosine est placé sur un verre de montre, on ajoute une ou deux gouttes d'acide sulfurique concentré. Il y a dissolution et production d'une teinte rouge passagère ; on attend une demi-heure, on étend d'eau, on sature avec du carbonate de baryte et on filtre. Le liquide filtré donne avec le perchlorure de fer une magnifique coloration violette. Cette réaction est qualifiée *réaction de Piria*. La présence de la leucine en diminue la sensibilité.

La tyrosine, en suspension dans l'eau, traitée par un courant de chlore ou par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, donne, quand on distille ce mélange, de l'eau, de l'acétone chloré et une masse résineuse qui, par un nouveau traitement au chlore, donne de la quinone perchlorée (Staedeler). Le brome donne avec la tyrosine du bromhydrate de bibromotyrosine (Gorup-Besanez).

La tyrosine chauffée en solution alcoolique méthylique, avec de l'iodure de méthyle et un excès de potasse, donne un *sel*, $C^{26}H^{19}AzIO^6K$.

Ce composé se dédouble, par action ultérieure de la potasse, en triméthylamine et en méthylparacoumarate de potasse. Cette réaction a conduit à lui attribuer la formule atomique :

$$C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ C^2H^3 \begin{cases} CO^2K \\ Az(CH^3)^3I \end{cases} \end{cases}$$

(Menozzi, *Ber.*, 1882, p. 529).

La fermentation de la tyrosine au moyen d'une infusion de pancréas fournit comme terme ultime, quand on opère à l'abri de l'air, du *paracrésol*. En présence de l'air, le premier produit formé est l'*acide hydroparacoumarique;* 20 grammes de tyrosine ont donné à Baumann 12 grammes de cet acide. L'équation génératrice est :

$$C^{18}H^{11}AzO^6 + H^2 = AzH^3 + C^{18}H^{10}O^6.$$

Ceci a fait admettre que le phénol qu'on trouve dans l'urine est engendré par la tyrosine, qui elle-même est un produit de dédoublement des albuminoïdes. En partant de l'acide hydroparacoumarique, on aurait :

$$C^{18}H^{10}O^{3} = C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{16}H^{10}O^{2}}_{\text{Para-éthylphénol.}},$$

$$C^{16}H^{10}O^{2} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{16}H^{8}O^{6}}_{\text{Acide paroxyphényl-acétique.}},$$

$$C^{16}H^{8}O^{6} = C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{14}H^{8}O^{2}}_{\text{Paracrésol.}},$$

$$C^{14}H^{8}O^{2} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{6}}_{\text{Acide paraoxybenzoïque.}},$$

$$C^{14}H^{6}O^{6} = C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{2}}_{\text{Phénol.}},$$

Recherche de la tyrosine.

Il convient de se mettre dans les conditions de la préparation de la tyrosine et de chercher à obtenir un produit pur. La tyrosine pouvant être accompagnée de leucine, on séparera cette dernière avec de l'alcool à 70-80 cent., qui ne dissout pas la tyrosine. Le résidu est repris par aussi peu d'eau chaude que possible et abandonné pendant vingt-quatre heures. La tyrosine cristallise; on examine au microscope. Les caractères des cristaux sont très importants et permettent de reconnaître immédiatement la tyrosine; de plus, la tyrosine n'est pas sublimable; elle brûle en dégageant la même odeur que les poils ou la corne; elle est difficilement soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool absolu. On peut appliquer l'une des réactions chimiques indiquées et spécialement la réaction de Piria (voy. Méhu, *Traité de chimie médicale*, p. 279 et les traités d'analyse zoochimique).

CONSTITUTION DE LA TYROSINE

Schmidt et Nasse ont considéré la tyrosine comme de l'acide amido-éthyl-salicylique. Barth a pensé qu'elle pouvait être un acide éthylamidoparaoxybenzoïque; mais les tentatives de synthèses faites en partant de cette idée ne furent point couronnées de succès. Barth la considéra alors comme de l'acide amido-oxyphénylpropionique (Hüfner, *Zeits. für Chem.*, 1868, p. 391; Barth, *ibid.*, t. VI, p. 113).

Ladenburg reprit l'étude de cette même question (*Bull. chim.*, 1873, t. XIX, p. 512).

Depuis les recherches de Ladenburg, Erlenmeyer et Lipp constatèrent que la phénylalanine,

Éq... $C^{12}H^5.C^6H^4(AzH^2)O^4$,

At... $C^6H^5.CH^2.CH\langle^{AzH^2}_{COOH}$,

donne avec l'acide azotique de la para-nitrophénylalanine, corps qui peut servir à la synthèse de la tyrosine. Le chlorhydrate de paranitrophénylalanine en solution alcoolique, traité par l'acide nitreux, donne, quand on chauffe avec de l'eau le produit de la réaction et qu'on reprend ensuite par l'éther, de l'*acide parahydroxyphényllactique*,

Éq... $C^{12}H^5O^2.C^6H^5O^6$.
At... $C^6H^4(OH)CH^2.CH.OH.COOH$.

Par concentration de la liqueur éthérée, ce produit se sépare. En solution aqueuse et par addition d'ammoniaque, cet acide fournit un composé présentant des cristaux dont la forme est celle des cristaux de tyrosine; or cette forme est caractéristique. De plus, ils présentent toutes les propriétés et toutes les réactions de la tyrosine (Erlenmeyer et Lippe, *Ber.*, 1882, p. 1544; *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXIX, p. 161).

De cette synthèse, il résulte que la formule de constitution de la tyrosine est :

At... $C^6H^4\langle^{OH_{(4)}}_{CH^2_{(1)}CH(AzH^2).COOH}$.

Sels de la tyrosine.

Ils ont été étudiés par Staedeler :

Chlorhydrate, $C^{18}H^{11}AzO^6HCl$. — On sursature la tyrosine avec de l'acide chlorhydrique étendu, et on laisse déposer la tyrosine non combinée. Par évaporation de la liqueur filtrée, de l'acide chlorhydrique se dégage, et du chlorhydrate de tyrosine cristallise.

C'est un sel à réaction acide, décomposable par l'eau.

Par addition à ce sel d'une solution de chlorure de platine chauffée à 40 degrés, on a une dissolution qui, au bout de plusieurs jours, abandonne dans le vide de petits cristaux de *chloroplatinate de tyrosine*, $(C^{18}H^{11}AzO^6.HCl)^2PCl^4$, cristaux déliquescents, très solubles dans l'alcool et bien moins solubles dans l'éther.

Azotate. — A de la tyrosine en suspension dans l'eau on ajoute peu à peu de l'acide azotique; on doit prendre soin de ne pas ajouter l'acide en excès, et on peut alors chauffer sans déterminer de coloration rouge. L'excès de tyrosine est séparé; la liqueur se décompose peu à peu en se colorant en rouge,

en même temps que les petits cristaux aciculaires se séparent. Ces cristaux paraissent être $C^{18}H^{11}AzO^6.AzO^6H$.

Sulfate, $C^{18}H^{11}AzO^6.S^2H^2O^8$. — Fines aiguilles solubles dans l'eau ; mais ce sel est assez facilement et assez rapidement décomposable en solution aqueuse, avec dépôt de tyrosine.

Dérivés métalliques.

Dérivé sodique. — Ce composé, résultant de l'action d'une solution de soude sur la tyrosine, n'a pas été isolé. Il paraît avoir pour formule

$$C^{18}H^9Na^2AzO^6.$$

Dérivé barytique, $C^{18}H^9Ba^2AzO^6 + 2H^2O^2$. — Ce composé se forme quand à une solution de baryte, saturée à une douce chaleur, on ajoute de la tyrosine ; par refroidissement, on a des prismes mâclés, précipitables de leur solution aqueuse par l'alcool.

Ils perdent leur eau au-dessus de 130 degrés. En faisant bouillir la tyrosine avec le carbonate de baryte, on obtient un *autre composé barytique*, $(C^{18}H^{10}AzO^6)^2Ba^2$.

Dérivés mercuriques. — Ils ont été étudiés par Vintschgau (*Zeits. für Chem.*, 1871, p. 62; *Bull. chim.*, t. XV, p. 296). Un mélange bouillant de solutions très étendues de tyrosine et d'azotate mercurique donne, par refroidissement, des octaèdres carrés, ou des aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau, dont la formule est :

$$C^{18}H^{11}AzO^6.2Hg^2O^2 + 2H^2O^2.$$

L'azotate mercurique versé dans une solution de tyrosine bouillante, tant qu'il se forme un précipité, donne une combinaison amorphe, jaune, renfermant, à 100 degrés, $C^{18}H^{11}AzO^6.3Hg^2O^2 + H^2O^2$.

Dérivés argentiques. — 1° $C^{18}H^9Ag^2AzO^6 + H^2O^2$. — Il est obtenu avec des solutions concentrées d'azotate d'argent et de tyrosine dans l'ammoniaque. On mélange en agitant constamment. Le précipité produit est lourd et amorphe.

2° $C^{18}H^{10}AgAzO^6 + H^2O^2$. — Quand on a séparé le composé précédent, l'addition à la solution d'acide acétique détermine la précipitation de ce second sel. C'est un précipité cristallin assez dense.

DÉRIVÉ BROMÉ

DIBROMOTYROSINE.

Éq... $C^{18}H^9Br^2AzO^6 + 2H^2O^2$.
At... $C^9H^9Br^2AzO^3 + 2H^2O$.

La dibromotyrosine a été étudiée par Gorup-Besanez (*Ann. der Chem. und Phar.*, t. CXXV, p. 281 ; *Bull. chim.*, 1863, p. 378).

Préparation. — On dirige de la vapeur de brome sur de la tyrosine, qui se convertit en bromhydrate de dibromotyrosine. Cette combinaison est décomposée par l'eau bouillante et la dibromotyrosine se sépare.

Propriétés. — Elle cristallise, par le refroidissement de sa solution aqueuse, en aiguilles brillantes, qui perdent 2 molécules d'eau à 120 degrés. En solution étendue, elle cristallise en larges tables orthorhombiques, transparentes, mais qui deviennent opaques à l'air.

Corps à saveur amère, peu soluble dans l'alcool, facilement soluble dans les alcalis et les carbonates alcalins.

L'acide azotique transforme la dibromotyrosine en dinitrotyrosine ; l'amalgame de sodium lui enlève le brome, et l'azotate mercurique la précipite en blanc ; à chaud, le précipité jaunit.

Avec l'azotate d'argent, on a :

$$C^{18}H^7Br^2Ag^2AzO^6 + 2H^2O^2,$$

qui cristallise. Les eaux mères donnent, par addition d'acide azotique, un second précipité :

$$C^{18}H^6Br^2Ag^3AzO^6.$$

Le *chlorhydrate*, $C^{18}H^9Br^2AzO^6.HCl + 1\ 1/2\ H^2O^2$, est en aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ces liqueurs se décomposent à l'ébullition.

Le *bromhydrate*, $C^{18}H^9Br^2AzO^6.HBr$, a des propriétés analogues.

Le *sulfate*, $(C^{18}H^9Br^2AzO^6)^2S^2H^2O^8$, est en cristaux étoilés.

DÉRIVÉS NITRÉS

Les dérivés nitrés de la tyrosine ont été étudiés par Strecker et par Staedeler (*Ann. der Chem. und Phar.*, t. LXXIII, p. 70 ; t. CXVI, p. 457 et suiv.).

NITROTYROSINE.

Éq... $C^{18}H^{10}(AzO^4)AzO^6$.
At... $C^9H^{10}(AzO^2)AzO^3$.

Formation. — On a vu, à propos de la tyrosine, les conditions de formation de ce corps.

Propriétés. — Au microscope, les cristaux de nitrotyrosine paraissent formés d'aiguilles réunies en étoiles. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans les alcalis et les acides.

Dérivé argentique, $C^{18}H^8Ag^2(AzO^4)AzO^6$. — Il se forme par action de l'azotate d'argent sur la nitrotyrosine en solution ammoniacale.

Dérivé barytique, $C^{18}H^9Ba(AzO^4)AzO^6$. — Précipité amorphe, rouge-sang.

Chlorhydrate, $C^{18}H^{10}(AzO^4)AzO^6.HCl + 1/2\,H^2O^2$. — Aiguilles jaune-citron, réunies en masses, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Azotate, $C^{18}H^{10}(AzO^4)AzO^6.AzHO^6$. — On a dit déjà comment il se forme. C'est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau froide, en paillettes brunes, presque bronzées. En poudre, ce sel est jaune clair. Il est un peu soluble dans l'alcool chaud.

DINITROTYROSINE.

Éq... $C^{18}H^9(AzO^4)^2AzO^6$.
At... $C^9H^9(AzO^2)^2AzO^3$.

Formation. — A propos de la tyrosine, il a été dit comment ce composé se forme : on doit employer parties égales d'eau et d'acide azotique à 1,3.

Propriétés. — Corps en lamelles jaune-citron, ne se combinant pas aux acides, mais se combinant facilement avec les bases.

Dérivé barytique, $C^{18}H^7Ba^2(AzO^4)^2AzO^6 + 2\,H^2O^2$. — Corps cristallisé, rouge, se préparant par action du chlorure de baryum sur une solution ammoniacale de dinitrotyrosine.

Dérivé calcique, $C^{18}H^7Ca^2(AzO^4)^2AzO^6 + 3\,H^2O^2$. — Il se prépare comme le composé barytique.

ACIDE NITROTYROSIQUE.

Thudicum et Wanklin n'ont point obtenu la dinitrotyrosine en agissant comme le recommande Staedeler, mais avec un acide, l'*acide nitrotyrosique*.

Le *sel de chaux* de cet acide aurait pour formule :

$$C^{18}H^8Ca^2(AzO^4)AzO^{12} + 3H^2O^2.$$

Il cristallise en tables orangées.

DÉRIVÉ AMIDÉ

AMIDOTYROSINE.

Éq... $C^{18}H^{10}(AzH^2)AzO^6$.
At... $C^9H^{10}(AzH^2)AzO^3$.

Formation. — On réduit la nitrotyrosine par l'étain et l'acide chlorhydrique étendu.

Préparation. — Après réduction, on enlève l'étain avec l'hydrogène sulfuré; on évapore rapidement en ajoutant de temps en temps de l'hydrogène sulfuré pour éviter toute coloration de la liqueur. On a ainsi le chlorhydrate d'amidotyrosine presque blanc. On le décompose par une quantité équivalente de soude; on évapore à 100 degrés jusqu'à formation d'une masse semi-liquide, épaisse; on laisse refroidir dans le vide et on exprime. Le résidu est de l'amidotyrosine qu'on doit purifier.

Propriétés. — Poudre cristalline, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, hygroscopique et se colorant à l'air humide. La chaleur la décompose au-dessus de 100 degrés.

Les principaux sels de l'amidotyrosine sont :

Le *chlorhydrate*, $C^{18}H^{12}Az^2O^6.2HCl + H^2O^2$, qui est en aiguilles qui perdent leur eau, sans s'altérer, à 120 degrés. Sa solution aqueuse s'altère et se colore en violet. Il possède des propriétés réductrices;

Le *sulfate neutre*, $C^{18}H^{12}Az^2O^6.S^2H^2O^8$, qui cristallise bien;

Le *sulfate acide*, $C^{18}H^{12}Az^2O^6.2S^2H^2O^8$, qui résulte de l'évaporation au bain-marie d'une solution de chlorhydrate dans l'acide sulfurique étendu. Les cristaux sont réunis en mamelon et sont anhydres;

Le *sulfate double d'amidotyrosine et de zinc* :

$$C^{18}H^{12}Az^2O^6.S^2H^2O^8.S^2Zn^2O^8,$$

qui se forme par le mélange des deux sulfates. C'est un sel cristallisable.

DÉRIVÉ SULFUREUX

ACIDE TYROSINE-SULFUREUX.

Préparation. — On dissout la tyrosine dans 4 à 5 fois son poids d'acide sulfurique concentré, on chauffe une heure environ, on étend d'eau, on neutralise par le carbonate de baryte, on filtre et on décompose le sel de baryte par l'acide sulfurique.

La solution aqueuse renferme l'acide, qui est aussi partiellement entraîné par le sulfate de baryte; on peut l'en retirer par action de l'eau bouillante.

Propriétés. — Les solutions aqueuses d'acide tyrosine-sulfureux l'abandonnent peu à peu par évaporation. Les premiers cristaux sont anhydres, leur formule est : $C^{18}H^{10}AzO^{6}.S^{2}O^{6}H$. Les eaux mères abandonnent ensuite de l'acide amorphe avec $2H^{2}O^{2}$. Ce dernier acide est plus soluble que l'acide cristallin; l'acide chlorhydrique le transforme en acide cristallin.

Il donne des sels généralement amorphes et solubles dans l'eau, que le chlorure ferrique colore en violet.

Les sels les mieux étudiés sont les sels de baryte. L'azotate d'argent et l'acétate de plomb ne précipitent pas cet acide; le sous-acétate de plomb le précipite.

Le *sel de baryte* est : $C^{18}H^{10}AzO^{6}S^{2}O^{6}Ba + 2H^{2}O^{2}$.

Un *sel de baryte*, $C^{18}H^{9}BaAzO^{6}.S^{2}O^{6}Ba + 3H^{2}O^{2}$, complètement différent du sel précédent, se forme quand on a chauffé longtemps et fortement la tyrosine avec un excès d'acide sulfurique et saturé par le carbonate de baryte.

Un *autre sel* a été obtenu: il est en croûtes amorphes; sa solution dans l'eau bouillante se prend en gelée par le refroidissement.

Enfin, on connaît encore un *sel* en petits cristaux étoilés.

DÉRIVÉ CYANIQUE

ACIDE TYROSINE-HYDANTOÏQUE.

Éq... $C^{20}H^{12}Az^{2}O^{8}$.
At... $C^{10}H^{12}Az^{2}O^{4}$.

Préparation. — La tyrosine en suspension dans l'eau chaude est additionnée de cyanate de potasse jusqu'à dissolution complète. Quand, en neutralisant une prise d'essai par l'acide acétique, on constate qu'il ne précipite plus de tyrosine, on neutralise avec l'acide acétique la totalité des produits en réaction; on évapore à consistance sirupeuse et on reprend par l'alcool absolu bouillant. Le résidu de l'évaporation de la solution alcoolique est repris par l'eau; la solution aqueuse est précipitée par l'acétate de plomb; le précipité, décomposé par l'hydrogène sulfuré en présence d'eau, fournit l'acide tyrosine-hydantoïque.

Propriétés. — Cet acide cristallise en prismes orthorhombiques, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il se ramollit vers 154 degrés et fond, mais encore incomplètement, à 170 degrés.

Le *sel de potasse* cristallise avec 1 molécule d'eau. Le nitrate de mercure à chaud donne d'abord une coloration rouge, puis un précipité rouge foncé. A 170 degrés, l'eau de baryte le transforme en tyrosine, gaz carbonique et ammoniac (Jaffé, *Zeits. für Chem.*, t. VII, p. 306; *Ber.*, 1883, p. 1389).

IV

AMIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-10}O^6$.

L'*amide de l'acide o-coumarique-méthylé* ou *o-oxycinnamique-méthylé* (C^2H^3 remplaçant H de l'oxhydryle phénolique) a pour formule :

$$\text{Éq...}\ C^{20}H^9O^4.AzH^2.$$
$$\text{At...}\ C^{10}H^9O^2.AzH^2.$$

Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, fusibles à 191-192 degrés (Perkin) (voy. ÉTHER, Perkin, *Soc.*, t. XXXIX, p. 114).

L'*amide de l'acide p-coumarique méthylé*, ou *acide p-oxycinnamique méthylé*, cristallise dans l'alcool en houppes soyeuses, fusibles à 186 degrés (Perkin, *Soc.*, t. XXXIX, p. 439).

V

AMIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-14}O^6$.

A l'acide α-carbonaphtolique (COOH : OH = 2 : 1. (?)) se rattache un acide amidé dont nous ne parlerons pas.

DEUXIÈME GROUPE

AMIDES DES ACIDES MONOBASIQUES ET DIPHÉNOLIQUES

AMIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-8}O^8$.

Il n'y a rien à dire des amides de ces acides.

A l'acide dioxybenzoïque, acide dissymétrique o-dioxybenzoïque ou acide protocatéchique se rattache un acide amidé, dont nous ne ferons pas la description.

De l'acide oxyphénylglycolique, acide salicylglycolique (acide oxymandélique) dérivent l'amide et le nitrile suivants :

AMIDE.

Éq... $C^{18}H^{11}AzO^{6}$.
At... $C^{9}H^{11}AzO^{3} = CH^{3}O.C^{6}H^{4}.CH(OH).CO.AzH^{2}$.

On l'obtient quand on fait agir l'acide chlorhydrique fumant sur le nitrile ci-dessous décrit; on maintient le contact plusieurs heures (Tiemann, Köhler, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 1976).

Amide cristallisant dans l'alcool en lamelles peu étendues, fusibles à 159 degrés, insolubles dans l'éther.

NITRILE.

Éq... $C^{18}H^{9}AzO^{4}$.
At... $C^{9}H^{9}AzO^{2} = CH^{3}O.C^{6}H^{4}.CH(OH).CAz$.

SYN. — *Cyanhydrate d'aldéhyde anisique.*

Formation. — On fait digérer l'aldéhyde anisique avec de l'acide cyanhydrique à 28 pour 100; on chauffe finalement quelques heures à 120-125 degrés (Tiemann, Köhler).

Propriétés. — Ce nitrile est en cristaux, fusibles à 63 degrés, très facilement décomposables; il donne, à froid, avec l'acide chlorhydrique étendu, l'amide décrit ci-dessus, et, en même temps, une grande quantité de produits résineux.

En tant que composé incomplet, ce nitrile se combine à l'ammoniaque et donne ainsi le nitrile de l'acide p-méthoxylphénylamidoacétique.

TROISIÈME GROUPE

AMIDES DES ACIDES MONOBASIQUES ET TRIPHÉNOLIQUES

La formule générale des acides de ce groupe est :

Éq... $C^{2n}H^{2n-8}O^{10}$.
At... $C^{n}H^{2n-8}O^{5}$.

Parmi les acides de ce groupe on doit remarquer l'acide gallique.

A l'acide gallique,

Éq... $C^{14}H^{6}O^{10} + H^{2}O^{2}$,
At... $C^{7}H^{6}O^{5} + H^{2}O = (OH)^{3}.C^{6}H^{2}.CO^{2}H + H^{2}O$,

se rattache l'*acide gallamique*, qui est un amide.

ACIDE GALLAMIQUE.

Éq... $C^{14}H^{7}AzO^{8}$.
At... $C^{7}H^{7}AzO^{4} = C^{7}H^{5}O^{4}.AzH^{2}$.

Formation. — Pour obtenir cet acide, on évapore une solution de tanin, additionnée d'ammoniaque et de sulfate d'ammoniaque (Knop, *Jahres.*, 1852, p. 479).

Préparation. — Un mélange de 2 parties de tanin, dissous dans l'eau, de 1 à 2 parties de bisulfate d'ammoniaque et de 4 à 6 parties d'ammoniaque concentrée est chauffé rapidement, jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque disparaisse, et on refroidit ensuite. Le précipité cristallin qui se sépare est repris par l'eau dans laquelle on le fait cristalliser (Knops, *Jahres.*, 1854, p. 431).

Propriétés. — L'acide gallamique ainsi obtenu est en grandes lamelles, difficilement solubles dans l'eau froide, cristallisant, sans décomposition, dans l'acide chlorhydrique étendu, mais se décomposant sous l'influence d'une ébullition prolongée en s'hydratant et en donnant de l'acide gallique et de l'ammoniaque.

DEUXIÈME CLASSE

AMIDES D'ACIDES BIBASIQUES ET MONOPHÉNOLIQUES

Parmi les amides de ces acides, on doit remarquer l'amide de l'acide (dissym.) oxyisophtalique :

$$CO^{2}H : CO^{2}H : OH = 1 : 3 : 4.$$

AMIDE OXYISOPHTALIQUE.

At... $OH(C^{6}H^{3})(CO.AzH^{2})^{2}$.

Cet amide se forme au moyen des éthers de l'acide et de l'ammoniaque alcoolique (Jacobsen). Il cristallise dans l'alcool en lamelles microscopiques, fusibles à 250 degrés, presque insolubles dans l'eau et l'alcool froids, et difficilement solubles dans l'alcool bouillant.

CHAPITRE VII

AMIDES DES ACIDES ALDÉHYDIQUES ET KÉTONIQUES AROMATIQUES

NITRILE DE L'ACIDE P-BENZOYLBENZOIQUE.

Éq... $C^{28}H^9AzO^2$.
At... $C^{14}H^9AzO = C^6H^5.CO.C^6H^4.CAz$.

Syn. — *P-cyanobenzophénone.*

Formation. — Ce nitrile se prépare avec le p-amidobenzophénone $C^{28}H^9O^2.AzH^2$, dans lequel on remplace le groupement AzH^2 par C^2Az (Ahrens, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 2957).

Propriétés. — Il cristallise, dans l'eau alcoolisée, en mamelons fusibles à 107-108 degrés, est décomposé par la potasse alcoolique en AzH^3 et acide p-benzoylbenzoïque. Il se combine à l'hydroxylamine, à molécule égale. Ce *dérivé de l'hydroxylamine :*

Éq... $C^{28}H^{10}Az^2O^2$,
At... $C^6H^5.C(Az.OH).C^6H^4.CAz$,

se forme, les deux corps se combinant avec élimination de 1 molécule d'eau. On fait bouillir pendant deux jours une solution alcoolique du nitrile avec du chlorhydrate d'hydroxylamine, ce sel étant en excès, mais additionné d'une quantité de soude équivalente moléculairement à la quantité du nitrile mis en réaction (Ahrens, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 2957). Ce composé cristallise dans l'eau en lamelles, fusibles à 176 degrés.

AMIDE DE L'ACIDE α-O-DESOXYBENZOÏNOLCARBONIQUE.

Éq... $C^{30}H^{11}O^4.AzH^2$.
At... $C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^4.CO.AzH^2$.

Cet amide s'obtient quand on chauffe à 100 degrés, pendant deux ou trois heures, le benzylidène-phtalide et l'ammoniaque alcoolique (Gabriel, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 2434).

Il cristallise en fines aiguilles fusibles à 165-166 degrés, assez solubles dans

l'alcool à chaud. L'acide acétique bouillant ou l'acide sulfurique froid le dissolvent en formant de la benzolphtalimidine; en solution chloroformique le brome donne cette imidine bromée.

A chaud, la lessive de soude le transforme en ammoniaque, acide désoxybenzoïnocarbonique et benzalphtalimidine.

L'acide nitreux agit comme sur la benzalphtalimidine.

Éthylamide, éq. $C^{34}H^{17}AzO^4$. — En remplaçant, dans la réaction qui a donné l'amide, l'ammoniaque alcoolique par l'éthylamine alcoolique, le groupe AzH^2 de l'amide est remplacé par : éq. $AzH.C^4H^5$, at. $AzH.C^2H^5$.

Cet amide cristallise, dans un mélange de benzine et de ligroïne, en masses fusibles à 139-140 degrés, très solubles dans la benzine, solubles, sans décomposition, dans de la lessive de potasse chaude ou bouillante et précipitable de cette solution par le gaz carbonique. Il se combine à l'hydroxylamine comme l'amide lui-même.

Il est transformé par l'acide acétique bouillant en *benzalphtaléthimidine :*

$$\text{Éq...}\ C^{34}H^{15}AzO^2,$$
$$\text{At...}\ C^{17}H^{15}AzO = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C = CH.C^6H^5 \\ \quad\ \ \Big\rangle Az.C^2H^5, \\ CO \end{matrix}\right.$$

précipitable par addition d'eau.

Ce corps cristallise, dans l'alcool faible, en lamelles fusibles à 75-77 degrés, insolubles dans l'eau et solubles dans la plupart des dissolvants neutres ordinaires.

Benzalphtalimidine :

$$\text{Éq...}\ C^{30}H^{11}AzO^2.$$
$$\text{At...}\ C^{15}H^{11}AzO = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C = CH.C^6H^5 \\ \quad\ \ \Big\rangle AzH. \\ CO \end{matrix}\right.$$

On a déjà indiqué les conditions de la formation de ce corps. Il se forme en chauffant de l'ammoniaque et l'acide désoxybenzoïnocarbonique.

On l'obtient aussi, en chauffant à 100 degrés, pendant deux ou trois heures, du benzylidènephtalide et l'ammoniaque alcoolique. Le produit de cette réaction est évaporé, le résidu dissous dans l'acide acétique bouillant, puis additionné d'eau jusqu'à formation d'un trouble.

L'amide donne cette imidine quand on le chauffe avec des acides ou des alcalis (Gabriel).

Cristaux jaune clair, fusibles à 182-183 degrés, insolubles dans l'eau, donnant, avec le perchlorure de phosphore, un produit de substitution monochloré, et se conduisant de même avec le brome.

Ce composé donne, avec l'acide nitreux :

$$\text{At...}\ C^{15}H^{12}Az^2O^4,\quad \text{et}\quad C^{15}H^{10}Az^2O^3.$$

Avec l'acide iodhydrique et le phosphore, on a de la benzylpthalimidine :

Éq... $C^{30}H^{13}AzO^{2}$.
At... $C^{15}H^{13}AzO$.

Un *composé chloré* se forme quand PCl^5 agit à 100 degrés (Gabriel, *Ber.*, t. XVIII, p. 1260).

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles brunâtres, fusibles à 230-232 degrés.

Un *composé bromé* analogue cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes, fusibles à 210-211 degrés.

AMIDES DE L'ACIDE β-O-DÉSOXYBENZOÏNOCARBONIQUE.

L'*amide méthylé* de cet acide a été préparé et étudié par Gabriel (*Ber.*, t. XX, p. 2866).

Cet *amide*,

Éq... $C^{32}H^{15}AzO^{4}$,
At... $C^6H^5.CO.CH^2.C^6H^4.CO.AzH.CH^3$,

se forme quand on chauffe à 100 degrés, pendant neuf heures, 10 grammes d'isobenzalphtalide, 10 grammes de solution aqueuse de méthylamine à 33 pour 100, et 20 centimètres cubes d'alcool.

Il cristallise dans la benzine en aiguilles, fusibles à 143-144 degrés, et se décompose, à 200 degrés, en méthylamine et isobenzalphtalide.

DÉRIVÉ DONNÉ PAR L'HYDROXYLAMINE

Éq... $C^{30}H^{11}AzO^{4}$.

$$\text{At...}\ C^{15}H^{11}AzO^{2} = C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH^2.C.C^6H^5\\ \quad\quad\ \ \|\\ CO^2\text{—}Az.\end{array}\right.$$

Il est produit conformément à la réaction suivante :

$$C^{30}H^{12}O^6 + AzH^3O^2 = C^{30}H^{11}AzO^4 + 2\,H^2O^2.$$

Préparation. — On chauffe à 100 degrés, pendant cinq heures, 1 partie d'acide β-désoxybenzoïnocarbonique, 1 partie de chlorhydrate d'hydroxylamine, 20 parties d'alcool et quelques gouttes d'acide chlorhydrique (Gabriel, *Ber.*, t. XVIII, p. 2448).

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles plates, fusibles à 137-139 degrés, très solubles dans l'alcool et le chloroforme, insolubles dans les alcalis à froid.

AMIDO-ISOBENZALPHTALIMIDINE ou PHÉNYLOXYAMIDO-ISOQUINOLINE.

Éq... $C^{30}H^{12}Az^2O^2$.
At... $C^{15}H^{12}Az^2O = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C(AzH^2):C.C^6H^5 \\ CO - AzH. \end{array} \right.$

Formation. — On chauffe, pendant une demi-heure, 1 partie de nitro-isobenzalphtalimidine et 10 parties d'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés (Gabriel); la liqueur est évaporée et on précipite par l'ammoniaque.

Propriétés. — Fines aiguilles jaunes, fusibles à 190 degrés, insolubles ou à peine solubles dans les dissolvants ordinaires, mais solubles dans la benzine bouillante, dans l'acide acétique et dans l'alcool chaud ou bouillant.

AMIDES DES ACIDES DIPHÉNOLIQUES, MONOALDÉHYDIQUES ET MONOBASIQUES.

AMIDES DE L'ACIDE NOROPIANIQUE.

L'acide noropianique,

Éq... $C^{16}H^6O^{10} + HO$,
At... $C^8H^6O^5 + 1/2H^2O = (OH)^2.C^6H^2(CHO).CO^2H + 1/2H^2O$,

$(COH : OH : OH = 1 : 3 : 4)$,

n'a point donné d'amides, mais à cet acide se rattache un acide diméthylé ou éther acide noropianodiméthylique :

Éq... $C^{20}H^{10}O^{10}$.
At... $(CH^3O)^2.C^6H^2(CHO)CO^2H$.

Ce corps est l'acide opianique. De l'acide nitro-opianique dérive le composé azoïque suivant :

ACIDE AZO-OPIANIQUE.

Éq... $C^{40}H^{18}Az^2O^{20}$.
At... $C^{20}H^{18}Az^2O^{10} = (CH^3O)^2.C^6H(CHO)(CO^2H)Az : Az.C^6H(CHO)(CH^3O)^2.CO^2H$.

Ce corps s'obtient en mélangeant une solution bouillante d'acide nitro-opianique avec une solution chlorhydrique de chlorure d'étain (Prinz, *Jour.*

für prakt. Chem. [2], t. XXIV, p. 353, ac. azo-opianique et autres composés qui s'y rattachent).

Propriétés. — L'acide azo-opianique cristallise de sa solution dans l'eau bouillante en longues aiguilles fines, se décomposant vers 184 degrés, solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool à 80 degrés, solubles sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré, et précipitant de cette solution par addition d'eau.

Il donne, avec l'acide chlorhydrique fumant, une combinaison cristallisée en prismes. Cette combinaison est très instable, car, desséchés en présence d'acide sulfurique, ces prismes perdent tout leur acide chlorhydrique.

Le brome agit par substitution.

L'acide azo-opianique dissous dans une liqueur alcaline n'est point décomposé par l'amalgame de sodium.

A l'ébullition, les alcalis l'attaquent; l'eau de baryte bouillante donne de l'acide amidohémipinique.

Il se combine aux bases.

Le *sel de baryte*, $C^{40}H^{16}Ba^{2}Az^{2}O^{20} + 6H^{2}O^{2}$, cristallise en fines aiguilles.

CHAPITRE VIII

AMIDES DÉRIVÉS DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE

I

AMIDES BENZOLSULFONIQUES

I

AMIDE BENZOLMONOSULFONIQUE.

Éq... $C^{12}H^5.S^2O^4.AzH^2$.
At... $C^6H^5.SO^2.AzH^2$.

On fait réagir le chlorure $C^{12}H^5S^2O^4Cl$ et le carbonate d'ammoniaque sec (Gerhardt, Chiozza).

Dans la distillation du benzolsulfonate d'ammoniaque, il se forme en petite quantité (Stenhouse).

Il cristallise dans l'eau en aiguilles, dans l'alcool en cristaux plats, fusibles à 147°-148 degrés (Meyer, Ador), 149 degrés (Otto), 153 degrés (Senhouse), 156 degrés (Hybbeneth).

Il est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante ammoniacale, l'alcool et l'éther.

100 parties d'eau à 16 degrés en dissolvent 0,43 partie (Meyer, Ador).

Un équivalent d'hydrogène du groupe AzH^2 peut être remplacé par un métal ou un radical acide.

Ainsi se forme le *sel d'argent*

$$C^{12}H^5S^2O^4AzHAg.$$

C'est un précipité cristallin résultant de l'action d'une solution ammoniacale alcoolique de l'amide sur l'azotate d'argent.

Si sur $C^{12}H^5S^2O^4AzHAg$ on fait agir le chlorure acide $C^{12}H^5S^2O^4.Cl$, on a :

$$C^{12}H^5S^2O^4AzHAg + C^{12}H^5S^2O^4.Cl = AgCl + C^{12}H^5S^2O^4AzH[C^{12}H^5S^2O^4].$$

Le pentachlorure de phosphore donne avec l'amide benzolsulfonique du benzolsulfodichloro-phosphamide,

$$C^{12}H^5S^2O^4.AzH.PCl^2,$$

en faisant réagir à chaud (Wichelhaus):

$$C^{12}H^5S^2O^4.AzH^2 + PCl^5 = HCl + Cl^2 + C^{12}H^5S^2O^4.AzH.PCl^2.$$

On place le produit de la réaction sur une plaque poreuse en présence d'acide sulfurique, on le fait cristalliser dans de l'éther pur et anhydre.

Grands cristaux, fusibles à 130-131 degrés ; à l'air, à la longue ou par action de l'ammoniaque, ce corps régénère l'amide.

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES

DÉRIVÉS DE RADICAUX ALCOOLIQUES SUBSTITUÉS A L'HYDROGÈNE DU GROUPEMENT AzH^2.

MÉTHYLAMIDE.

Éq... $C^{14}H^9AzS^2O^4$.
At... $C^6H^5.SO^2.AzH(CH^3)$.

On fait réagir le chlorure benzolsulfonique, at. $C^6H^5.SO^2Cl$, sur une dissolution aqueuse de méthylamine (Romburgh).

Cet amide est un liquide qui, sous l'influence de l'acide azotique concentré, perd un équivalent d'H du groupe éq. $AzH(C^2H^3)$ et donne éq. $Az(AzO^4)(C^2H^3)$.

Ce nitrométhylamide cristallise dans l'alcool en aiguilles, fusibles à 43-44 degrés.

DIMÉTHYLAMIDE.

At... $C^6H^5.SO^2.Az(CH^3)^2$.

Dans la réaction qui a donné l'amide monométhylé, on remplace la méthylamine par la diméthylamine (Romburgh).

Cristaux fusibles à 47-48 degrés, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone ; solubles à chaud dans l'éther de pétrole.

L'acide azotique à 1,48 ne peut agir comme sur l'amide monométhylé ; comme il n'y a plus d'H remplaçable dans le groupemen AzH^2, il se forme, non un amide nitré, mais de la mononitrodiméthylamine :

$$\text{Éq....}\ Az \begin{cases} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ AzO^4. \end{cases}$$

ÉTHYLAMIDE.

Éq... $C^{16}H^{11}AzS^2O^4$.
At... $C^6H^5.SO^2.AzH(C^2H^5)$.

Il se prépare comme l'amide méthylé avec l'éthylamide. Grands cristaux à six pans, fusibles à 58 degrés.

1 partie de cet amide et 8 parties d'acide azotique à 1,48 donnent l'*amide nitré* at. $C^6H^5.SO^2.Az(AzO^2)(C^2H^5)$.

On le précipite par addition d'eau. La réaction est complexe.

Aiguilles fusibles à 43-44 degrés; corps volatil avec la vapeur d'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine.

DIÉTHYLAMIDE.

At... $C^6H^5.SO^2.Az(C^2H^5)^2$.

Même mode de préparation que pour le dérivé diméthylé.

Grands cristaux, fusibles à 42 degrés. L'acide azotique le transforme en amide monoéthylé et mononitré :

At... $C^6H^5.SO^2.Az(AzO^2)(C^2H^5)$.

DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION DE RADICAUX ORGANIQUES ACIDES A L'HYDROGÈNE DE AzH^3.

SUCCINYL-BENZOLSULFONAMIDE.

Éq... $C^{20}H^9AzS^2O^8$.
At... $C^{10}H^9AzSO^4 = C^6H^5.SO^2.Az(C^4H^4O^2)$.

On chauffe à 160-200 degrés l'amide et le chlorure de succinyle, $C^8H^4O^4Cl^2$ (Gerhardt, Chiozza).

Corps peu soluble dans l'eau bouillante, l'éther et l'alcool. Il se sépare en aiguilles de ce dernier dissolvant.

Les cristaux fondent à 160 degrés.

ACIDE SUCCINOBENZOLSULFAMIQUE.

Éq... $C^{20}H^{11}AzS^2O^{10}$.
At... $C^{10}H^{11}AzSO^5 = C^6H^5.SO^2.AzC^4H^4O^2.H^2O$.

La solution du composé précédent dans l'ammoniaque concentrée abandonne par évaporation dans le vide un sirop qui peu à peu se solidifie et qui est

du succinobenzolsulfamate d'ammoniaque, sel très soluble dans l'eau, fusible en perdant du gaz ammoniac à 165 degrés.

Si dans la solution aqueuse de ce sel ammoniacal on verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique, le sel ammoniacal précipite en aiguilles dont le point de fusion est seulement 155-160 degrés (Gerhardt, Chiozza).

II

AMIDES DES ACIDES BENZOLDISULFONIQUES.

L'*amide* de l'acide o-benzoldisulfonique,

$$C^{12}H^8Az^2S^4O^8,$$

$$\text{En at.}\quad C^6H^8Az^2S^2O^4 = C^6H^4\begin{cases}SO^2AzH^2\\SO^2.AzH^2,\end{cases}$$

est en masses ou en aiguilles cristallisées, fusibles à 233 degrés.

L'*amide* de l'acide m- est en aiguilles fusibles à 229 degrés (Körner, Monselise, Nôlting).

L'*amide* de l'acide p- fond à 288 degrés.

III

AMIDE DE L'ACIDE BENZOLTRISULFONIQUE.

At... $C^6H^3(SO^2AzH^2)^3$.

Point de fusion : 306 degrés (Jackson, Wing, *Ber.*, t. XIX, p. 899).

AMIDE DE L'ACIDE P-FLUOBENZOLSULFONIQUE.

$C^{12}H^4Fl.S^2O^4.AzH^2$.

Il cristallise dans l'eau en tables rhombiques, fusibles à 123 degrés, solubles dans l'éther et dans l'alcool, très solubles dans l'acétone, difficilement solubles dans la benzine et dans l'eau (Lenz).

AMIDES DE L'ACIDE CHLOROBENZOLSULFONIQUE.

AMIDE DE L'ACIDE O-.

$C^{12}H^4Cl.S^2O^4.AzH^2$.

Cristaux plats, allongés, obtenus par l'alcool, fusibles à 188 degrés (Limpricht).

AMIDE DE L'ACIDE M-.

Tables facilement solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, fusibles à 148 degrés.

AMIDE DE L'ACIDE P-.

Cristaux plats et étroits, fusibles à 143-144 degrés (Gos lich).

AMIDES DES ACIDES CHLORONITROBENZOLSULFONIQUES.

L'amide de l'acide p- ($SO^3H:AzO^2:Cl=1:2:5$) cristallise dans l'alcool en lamelles à 4 pans, fusibles à 158-159 degrés (Laubenheimer).
Cristaux peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool.

AMIDES DES ACIDES BROMOBENZOLSULFONIQUES.

L'amide de l'acide o- $C^6H^4Br.SO^2AzH^2$ est en longues aiguilles, fusibles à 186 degrés, difficilement solubles dans l'eau (Bahlmann).

L'amide de l'acide m- cristallise dans l'eau en lamelles fines, dans l'alcool en petits prismes courts, fusibles à 154 degrés.
Corps peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et très facilement soluble dans l'alcool éthylique (Berndsen).

L'amide de l'acide p- est en aiguilles plates, fusibles à 160-161 degrés (Goslich), 166 degrés (Nölting), donnant avec le chlorure acétique un dérivé acétylé, résultant du remplacement de H dans le groupe AzH^2 par $C^4H^3O^2$. Ce corps cristallise dans l'alcool aqueux en cristaux plats, brillants, fusibles à 190 degrés (Nölting).

BROMOBENZOLSULFONANILIDE.

Éq... $C^{12}H^4Br.S^2O^4.AzC^{12}H^6$.
At... $C^6H^4Br.SO^2.AzH.C^6H^5$.

Il résulte de l'action de l'aniline sur le chlorure (Nölting).
Il cristallise dans l'alcool aqueux en cristaux plats, d'un éclat argentin, fusibles à 119 degrés.

AMIDE D'UN ACIDE BROMOBENZOLSULFONIQUE SPÉCIAL.

Un acide bromobenzolsulfonique obtenu par Limpricht (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 1360) donne un amide qui cristallise en aiguilles fusibles avec décomposition à 225-230 degrés.

Amides des acides bromobenzoldisulfoniques.

Amide de l'acide bromobenzol-o-disulfonique ($Br:SO^3H:SO^3H=1:3:4$)(?).

At... $C^6H^3Br(SO^2.AzH^2)^2$.

Petits cristaux plats, fusibles à 210 degrés (Zander).
Corps difficilement soluble dans l'eau froide.

Amide de l'acide (a-)bromo-m-disulfonique ($Br:SO^3H:SO^3H=1:2:4$).

At... $C^6H^3Br(SO^3.AzH^2)^2$.

Aiguilles, fusibles à 238-239 degrés, très solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide.

Amide de l'acide (v-)bromo-m-disulfonique ($SO^3H:Br:SO^3H=1:2:3$). — Cristaux plats, fusibles à 245 degrés.

Amides des acides dibromobenzolsulfoniques.

Amides des acides sulfonés de l'o-dibromobenzol.

($SO^3H:Br:Br:=1:3:4$). — Cet amide est en longues aiguilles, fines, très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool aqueux, fusibles à 175 degrés (Laugfurth).

($SO^3H:B:Br:=1:2:3$). — L'amide de cet acide cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles avec coloration foncée à 215 degrés.

Amides des acides sulfonés du m-dibromobenzol.

($SO^3H:Br:Br=1:2:4$). — Petites aiguilles, fusibles à 190 degrés.

($SO^3H:Br:Br:=1:3:5$). — Écailles cristallines, très peu solubles dans l'eau froide ou chaude, facilement solubles dans l'alcool, fusibles à 203 degrés (Lenz, Limpricht).

AMIDES DES ACIDES SULFONÉS DU P-DIBROMOBENZOL.

De l'acide monosulfoné (SO^3H: Br : Br = 1 : 2 : 5) on ne connaît que l'amide suivant :

Longues aiguilles fines, peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 193 degrés (Thomas, Limpricht, Bahlmann).

L'acide disulfoné, *acide p-dibromobenzoldisulfonique*, donne un *amide :*

$$\text{At...}\ C^6H^2Br^2(SO^2.AzH^2)^2.$$

Il est en petites masses mamelonnées, assez solubles dans l'eau, ne fondant point encore à 240 degrés (Borns).

Amides des acides tribromobenzolsulfoniques

Du tribromobenzol symétrique (SO^3H:Br:Br:Br = 1:2:4:6).

Cet *amide*, $C^{12}H^2Br^3.S^2O^4AzH^2$, cristallise dans l'eau en très fines aiguilles, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, et qui, chauffées à 220 degrés, se colorent sans fondre.

Du tribromobenzol dissymétrique (SO^3H:Br:Br:Br = 1:2:4:5). — Cristaux petits, foliacés, devenant mous à 225 degrés, fondant en se colorant à plus haute température. D'après Spiegelberg, ils fondent à 223 degrés. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, et solubles en toutes proportions dans l'alcool.

(SO^3H:Br:Br:Br = 1:2:3:5). — Petites aiguilles qui, chauffées, se colorent à 200 degrés, et fondent au-dessous de 200 degrés en se décomposant en grande partie.

Du tribromobenzol, répondant à la formule :

(SO^3H : Br : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 5).

Corps pulvérulent, très peu soluble dans l'eau froide, fusible à 210 degrés (Lenz).

L'amide de l'acide obtenu par Goslich (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXVI, p. 154), acide qu'il considère comme identique avec l'acide précédent, est en aiguilles microscopiques, fusibles à 152 degrés.

Amides de l'acide tétrabromobenzolsulfonique.

Amide de l'acide tétrabromobenzol dissymétrique :

(SO^3H : Br : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 5 : 6).

C'est une poudre dense, légèrement soluble dans l'eau bouillante, fusible en se décomposant à 240 degrés (Baessmann).

Amide de l'acide dérivé du tétrabromobenzol dans lequel les atomes de brome sont voisins : ($SO^3H:Br^4 = 1:2:3:4:5$). — Poudre cristalline, assez soluble dans l'alcool, brunissant quand on la chauffe à 240 degrés (Spiegelberg).

Amide de l'acide pentabromobenzolsulfonique.

Cet amide,

$$\text{Éq}\ldots\ C^{12}H^2Br^5AzS^2O^4,$$
$$\text{At}\ldots\ C^6Br^5.SO^2.AzH^2,$$

est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, noircissant à 245-250 degrés sans fondre (Spiegelberg, Heinzelmann).

AMIDE DE L'ACIDE IODOBENZOLSULFONIQUE.

L'amide de l'acide o-iodobenzolsulfonique est en cristaux plats et fins, très peu solubles dans l'eau, fusibles à 170 degrés.

L'amide de l'acide p-iodobenzolsulfonique est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, fusible à 183 degrés.

AMIDES DES ACIDES NITROBENZOLSULFONIQUES.

Amide de l'acide de l'o-nitrobenzol, $C^{12}H^4.AzO^4(S^2O^4)AzH^2$. — Fines aiguilles, très peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'alcool bouillant, fusibles à 186 degrés (Limpricht).

Amide de l'acide du m-nitrobenzol. — Aiguilles ou prismes, fusibles à 161 degrés, très peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'alcool.

Le sulfure d'ammonium alcoolique le transforme en amide m-amidobenzolsulfonique (Limpricht, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXXI, p. 203).

Amide de l'acide du p-nitrobenzol. — Aiguilles déliées, fusibles à 131 degrés, assez solubles dans l'eau bouillante (Limpricht).

Amide de l'acide nitrobenzoldisulfonique. — L'amide de l'acide

$$(SO^3H : SO^3H : AzO^2 = 1 : 3 : 5)\ (?),$$

en atomes : $C^6H^3(AzO^2)(SO^2.AzH^2)^2$, se forme par action de l'ammoniaque sur le chlorure acide.

Cristaux fusibles à 242 degrés.

Amide de l'acide o-dinitrobenzolsulfonique. — Cet amide est en aiguilles fusibles à 238 degrés (Sachse).

Amdie de l'acide dinitrobenzoldisulfonique.

L'amide de cet acide, $C^{12}H^2(AzO^4)^2(S^2O^4AzH^2)^2$, est en belles aiguilles qui, chauffées, se décomposent sans fondre.

Amides des acides bromonitrobenzolsulfoniques.

L'*amide de l'acide* α, c'est-à-dire l'amide de l'acide dérivé de l'acide o-bromobenzolsulfonique, acide α qui, en même temps qu'il se forme, est accompagné d'un peu d'acide β (Bahlmannn, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXVI, p. 315), a pour formule :

$$C^{12}H^3Br(AzO^4)S^2O^4AzH^2.$$

Il cristallise en aiguilles, fusibles à 205 degrés (Bahlmann).

L'*amide de l'acide* β est en aiguilles, fusibles à 215 degrés.

L'acide dérivant du p-bromonitrobenzol est probablement identique avec l'acide α, dont on vient de parler ; son amide serait donc le même que l'amide fusible à 205 degrés (Bahlmann).

L'*amide de l'acide m-bromobenzolsulfonique* ($SO^3H:Br:AzO^2 = 1:3:6$), cristallise en fines aiguilles, fusibles à 169-170 degrés.

Quant à l'*amide de l'acide m-* (*acide p-bromo-m-nitrobenzolsulfonique*) ($SO^3H:AzO^2:Br = 1:3:4$), il est en cristaux plats, fusibles à 177 degrés, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool (Andrews).

Amides des acides dibromonitrosulfoniques.

L'*amide de l'acide nitro-o-dibromobenzolsulfonique :*

$$(SO^3H : Br : Br : AzO^2 = 1 : 3 : 4 : 6),$$

Éq... $C^{12}H^2Br^2(AzO^4)S^2O^4AzH^2$,
At... $C^6H^2Br^2(AzO^2)SO^2AzH^2$,

cristallise en aiguilles, fusibles à 210-211 degrés (Goslich).

L'*amide de l'acide isomère* ($SO^3H:Br:Br:AzO^2 = 1:2:4:5$) cristallise en lamelles tabulaires microscopiques, jaunes. Chauffés à 100 degrés, ces cristaux noircissent sans fondre.

L'*amide de l'acide symétrique méta-dibromo-o-nitrobenzolsulfonique* ($SO^3H:Br:Br:AzO^2 = 1:3:5:2$) est également en cristaux microscopiques, qui, chauffés, noircissent sans fon dr eà 300 degrés.

L'*amide de l'acide p-dibromonitrobenzolsulfonique* cristallise en petits prismes, fusibles à 178 degrés.

Amides des acides tribromonitrobenzolsulfoniques.

L'*amide de l'acide* ($SO^3H:Br:Br:Br:AzO^2 = 1:2:4:5:3$),

$$\text{Éq...}\ C^{12}HBr^3(AzO^4)S^2O^4AzH^2,$$
$$\text{At...}\ C^6HBr^3(AzO^2)SO^2AzH^2,$$

est en petits cristaux plats, très peu solubles dans l'eau, même bouillante, très solubles dans l'alcool, qui, chauffés, brunissent à 250 degrés (Spiegelberg).

L'*amide de l'acide* ($SO^3H:Br:Br:Br:AzO^2 = 1:2:4:6:3$) est en aiguilles microscopiques, qui se ramollissent et se soudent à 175-180 degrés, et qui se décomposent en fondant.

L'*amide de l'acide* ($SO^3H:Br:Br:Br:AzO^2 = 1:3:4:5:6$) est une poudre fusible à 202 degrés (Lenz).

L'*amide* donné par l'*acide tribromodinitré :*

$$\text{Éq...}\ C^{12}Br^3(AzO^4)^2S^2O^4AzH^2,$$
$$\text{At...}\ C^6Br^3(AzO^2)^2.SO^2AzH^2,$$

est en aiguilles, fusibles en se décomposant à 235-260 degrés.

L'*amide* donné par l'*acide tétrabromonitrobenzolsulfonique*, acide dérivant du tétrabromobenzol dissymétrique, est une poudre cristalline (Langfurth).

L'*amide* dérivant de l'*acide* donné par le *tétrabromobenzol*, dans lequel les atomes de brome sont tous voisins les uns des autres, présente l'aspect de petits cristaux microscopiques, qui, chauffés, brunissent à 260 degrés (Spiegelberg).

II

AMIDES SULFONÉS DE L'ANILINE

AMIDE DE L'ACIDE M-ANILINESULFONIQUE.

Éq... $C^{12}H^8Az^2S^2O^4$.
At... $AzH^2.C^6H^4.SO^2.AzH^2$.

Formation. — Il se forme quand on traite l'amide de l'acide m-nitrobenzolsulfonique par le sulfure d'ammonium (Limpricht, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CLXXVII, p. 72 ; Hybbeneth, *ibid.*, t. CCXXI, p. 204).

Propriétés. — Cet amide cristallise en lamelles brillantes ou en aiguilles fusibles à 142 degrés. Il est soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool. L'acide azoteux transforme un mélange de cet amide et d'acide azotique, après addition d'alcool, en un dérivé de l'acide diazobenzolsulfonique ou du diazobenzol. Il se combine aux acides.

Le *chlorhydrate* $C^{12}H^8Az^2S^2O^4HCl$ est en aiguilles ; il est fusible avec décomposition à 235 degrés et très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

AMIDE DE L'ACIDE O-NITRANILINESULFONIQUE.

Éq... $C^{12}H^7Az^3S^2O^8$.
At... $AzH^2C^6H^3(AzO^2)SO^2.AzH^2$.

Composé cristallisant dans l'eau en fines aiguilles jaune clair, fusibles à 155-156 degrés (Goslich, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXX, p. 102).

DIMÉTHYLPHÉNYLSULFAMIDE.

Éq... $C^{16}H^{12}Az^2S^2O^4$.
At... $C^8H^{12}Az^2SO^2 = Az(CH^3)^2.SO^2.AzH.C^6H^5$.

On mélange 2 molécules de chlorure diméthylsulfamique avec un peu plus de 2 molécules d'aniline (Behrend, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXXII, p. 127).

Le produit de la réaction est repris par l'alcool, et la dissolution alcoolique est précipitée par de l'acide chlorhydrique très étendu.

Très petites aiguilles, fusibles à 84-85 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

La soude caustique se combine à cet amide, Na remplaçant H. Ce composé

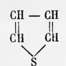
sodique est peu stable, car l'acide carbonique le décompose en dissolution et régénère l'amide.

La combinaison sodique est un sel en aiguilles blanc soyeux, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

α-THIOPHÈNE-SULFONANILIDE.

Éq... $C^{20}H^9AzS^4O^4$.
At... $C^{10}H^9AzS^2O^2 = C^4H^3S.SO^2.AzH.C^6H^5$.

Cet anilide de l'acide sulfoné du thiophène, le thiophène étant :



si l'on veut se contenter d'une formule plane, résulte de l'action de l'aniline sur le chlorure de l'acide α-thiophène-sulfonique.

Il cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles, fusibles à 96 degrés, non sublimables (Weitz, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 799).

MÉTHANE SULFANILIDE.

Éq... $C^2H^3S^2O^4.AzH.C^{12}H^5$.
At... $CH^3.SO^2.AzH.C^6H^5$.

Même mode de préparation que les anilides précédents.

Cristaux plats se formant dans l'alcool, très peu solubles dans l'eau (Gowan, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXX, p. 282).

Le même composé trichloré par remplacement de 3H par 3Cl dans le groupe CH^3, est cristallisable, insoluble dans la benzine, assez soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool (Gowan, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXX, p. 291).

(Voyez aussi le composé dans lequel CH^3 est remplacé par $OH.Cl^2$, *loc. cit.*, p. 289.)

ANILIDE BENZOLSULFONIQUE.

Éq... $C^{24}H^{11}AzS^2O^4$.
At... $C^6H^5.SO^2.AzH.C^6H^5$.

On fait réagir le chlorure benzolsulfonique, at. $C^6H^5.SO^2Cl$, et l'aniline (Biffi, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCI, p. 107).

Il cristallise dans l'alcool en prismes, fusibles à 110 degrés (Biffi), à

105 degrés (Gericke), à 102 degrés (Wallach), très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

A 16 degrés, 100 parties d'eau en dissolvent 4,3 parties (Meyer, Ascher, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. IV, p. 326).

Le perchlorure de phosphore le transforme en para-chloranilidebenzolsulfonique, le remplacement de H par Cl donnant $AzH(C^6H^4Cl)$. On obtient du lereste même corps par réaction du chlorure benzolsulfonique et de la p-chloraniline (Wallach, Huth, *Ber.*, t. IX, 425).

Ce composé est obtenu au moyen de l'éther en pyramides rhombiques, fusibles à 120-122 degrés, solubles dans l'alcool; l'eau précipite cette solution alcoolique.

NITRANILIDES BENZOLSULFONIQUES.

At... $C^6H^5.SO^2.AzH.C^6H^4.AzO^2$.

On connaît les trois isomères.

1° O-NITRANILIDE. — Le chlorure benzolsulfonique est ajouté à une solution benzénique concentrée d'o-nitraniline. Chauffez quelque temps, filtrez, évaporez la solution et faites cristalliser dans l'éther de pétrole (Lellmann, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXXI, p. 16).

Cristaux plats, jaunes, fusibles à 104 degrés, solubles dans l'alcool, le chloroforme et l'acide acétique.

2° M-NITRANILIDE. — Même préparation en partant de la m-nitroaniline (Lellmann).

Aiguilles plates, jaune clair, fusibles à 131-132 degrés.

3° P-NITRANILIDE. — Même préparation en partant de la paranitroaniline (Lellmann).

Cristaux jaunes, se séparant d'un mélange de benzine et d'éther de pétrole, fusibles à 139 degrés. Ils sont très solubles dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique, peu solubles dans l'éther de pétrole et dans le chloroforme.

DIPHÉNYLAMIDE BENZOLSULFONIQUE.

$$At\ldots\ C^6H^5.SO^2.Az\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^5.\end{cases}$$

On fait réagir à 200 degrés le chlorure benzolsulfonique et la diphénylamine (Wallach, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXIV, p. 220).

Aiguilles soyeuses, fusibles à 124 degrés.

L'acide sulfurique concentré les dissout en se colorant en bleu.

Le *composé* at. p-$C^6H^4Cl.SO^2.AzH(C^6H^5)$ se forme en faisant réagir le chlorure de l'acide p-chlorobenzolsulfonique et l'aniline.

Aiguilles, fusibles à 104 degrés (Wallach, Huth, *Ber.*, t. IX, p. 426).

ANILIDE TRINITRÉ.

.. $C^6H^4(AzO^2)SO^2.AzH.C^6H^3(AzO^2)$ (?).

On le prépare avec le benzosulfanilide et l'acide azotique fumant (Michler, Blattner, *Ber.*, t. XII, p. 1167).

Il cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles jaune blanc, fusibles à 210 degrés, facilement solubles dans l'acide acétique ou dans l'alcool bouillant.

AMIDE DE L'ACIDE PHÉNYLAMINOISÉTHIONIQUE.

Éq... $C^{28}H^{16}Az^2S^2O^4$.
At... $C^{14}H^{16}Az^2SO^2 = AzH(C^6H^5).C^2H^4.SO^2AzH.C^6H^5$.

Cet anilide se forme, avec du β-chloréthanesulfanilide, et de l'anhydrophényltaurine, quand on mélange le chlorure at. $CH^2Cl.CH^2SO^2Cl$ et 3 molécules d'aniline en solution éthérée. On agite le produit de la réaction avec de l'acide chlorhydrique étendu, on évapore, et le chlorhydrate de l'anilide cristallise (Leymann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 870).

Il cristallise dans l'alcool, en cristaux fusibles à 74 degrés.

Chauffé avec l'acide chlorhydrique à 150 degrés, il se dédouble en aniline et en phényltaurine.

Cet amide se combine aux acides et donne des sels. Le *chlorhydrate* est en cristaux, fusibles à 169 degrés ; il est peu stable, car il abandonne facilement de l'acide chlorhydrique.

ANHYDROPHÉNYLTAURINE.

At... $C^8H^9AzSO^2 = C^2H^4 \left\langle \begin{matrix} Az.C^6H^5 \\ SO^2. \end{matrix} \right.$

Corps à formule douteuse, qui se produit dans la préparation de l'anilide de l'acide phényl-amido-iséthionique.

Le produit de la réaction est évaporé; ce qui reste est repris par le benzol d'abord, puis on le fait cristalliser dans l'alcool (Leymann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 871).

Il est en cristaux, fusibles à 69 degrés, non modifiés par action d'une solution de soude chaude; chauffé à 200 degrés avec de l'acide chlorhydrique trèsconcentré, il donne de la phényltaurine.

MÉTHYLPHÉNYLTAURINE.

Éq... $C^{18}H^{13}AzS^{2}O^{6}$.
At... $C^{9}H^{13}AzSO^{3} = Az(CH^{3}.C^{6}H^{5}).CH^{2}.CH^{2}.SO^{3}H$.

La méthyltaurine se forme quand on fait agir à 160 degrés de l'acide β-chloréthanesulfonique et de la méthylaniline (James, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXI, p. 417).

Elle cristallise facilement dans l'alcool ; les cristaux sont blancs et soyeux.

III

AMIDES DES ACIDES SULFONÉS DU TOLUOL

L'*acide o-toluolsulfonique* donne l'*amide* $C^{14}H^{7}S^{2}O^{4}AzH^{2}$, qui cristallise dans l'alcool en octaèdres, et qui se présente aussi en cristaux tétragonaux, fusibles à 153-154 degrés, à 155 degrés (Noyes).

Ce corps est soluble dans 958 parties d'eau à 9 degrés, et dans 28 parties d'alcool à 5 degrés (Claesson, Wallin).

L'*acide m-* forme un *amide* cristallisé en aiguilles ou en cristaux plats, fusibles à 104 degrés (Pagel), 107 degrés (Müller), 107-108 degrés (Claesson, Wallin), solubles dans 248 parties d'eau à 9 degrés et 3 p. 7 d'alcool à 5 degrés.

Avec l'*acide p-*, on a également préparé un *amide*, cristallisé, fusible à 137 degrés, transformable par la potasse caustique, quand on évapore à sec, en un sel $C^{14}H^{7}S^{2}O^{4}.AzHK + H^{2}O^{2}$; il est soluble dans 515 parties d'eau à 9 degrés, et dans 13 p. 5 d'alcool à 5 degrés (Noyes, *Amer. chem. Jour.*, t. VIII, p. 177).

De cet amide dérive un *composé succinique* par substitution de $C^{8}H^{4}O^{4}$ à H^{2} dans le groupe AzH^{2}.

ACIDE AMIDOSUCCINYL-P-TOLUOLSULFONIQUE.

Éq... $C^{22}H^{11}AzS^{2}O^{4}$.
At... $C^{11}H^{11}AzSO^{2} = C^{7}H^{7}SO^{2}.Az.C^{4}H^{4}O^{2}$.

Formation. — Cet acide amidé se forme par action du chlorure succinique sur l'amide de l'acide p-toluolsulfonique (Wolkow).

Propriétés. — Il cristallise dans l'éther qui, du reste, le dissout en faible proportion en prismes à 4 pans.

La solution d'ammoniaque le dissout facilement, et par addition d'acide chlorhydrique précipite un mélange d'acides dont les formules sont :

$$C^{14}H^{7}S^{2}O^{4}.Az^{2}.C^{8}H^{4}O^{4}.H^{3} \quad \text{et} \quad (C^{14}H^{7}S^{2}O^{4})^{2}Az^{2}.C^{8}H^{4}O^{4}.H^{2}.$$

Le premier de ces deux acides seul est soluble dans l'eau bouillante.

Acide $C^{14}H^7S^2O^4.Az^2.C^8H^4O^4.H^3$. — Il cristallise en aiguilles, à peine solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, fusibles à 180 degrés.

La potasse, à l'ébullition, en dégage de l'ammoniaque.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^7S^2O^4.Az^2.C^8H^4O^4.AgH^2 + H^2O^2$, est en aiguilles, facilement solubles dans l'eau bouillante.

Acide $(C^{14}H^7S^2O^4)^2Az^2.C^8H^4O^4.H^2$. — Il est insoluble dans l'eau bouillante, cristallisable dans l'alcool en aiguilles plates, par refroidissement de la solution alcoolique bouillante. Son *sel ammoniacal* précipite par les sels solubles de *baryte* et *d'argent*. Les sels formés sont anhydres.

2 équivalents ou 1 atome de baryum remplacent H^2, et, dans le sel d'argent, Ag^2 remplace H^2.

Wolkow a obtenu un acide différent des acides précédents. Cet acide, dont la formule est

Éq... $(C^{14}H^7S^2O^4)Az(C^8H^4O^4)H.O^2H$,
At... $(C^7H^7SO^2)Az(C^4H^4O^2)H.OH$,

se forme en chauffant avec de l'eau le produit de la réaction en tubes du chlorure de succinyle sur l'amide p-toluolsulfonique. Le nouvel acide reste sans se dissoudre.

Il cristallise en aiguilles plates. C'est un acide bibasique qui, neutralisé par la soude, donne, avec un sel d'argent soluble, un précipité :

$$(C^{14}H^7S^2O^4)Az(C^8H^4O^4)Ag^2O^2.$$

AMIDE DE L'ACIDE SULFOBENZYLIQUE.

L'acide sulfobenzylique, at. $C^6H^5 - CH^2.SO^2OH$ (isomère des acides sulfotoluoliques, at. $C^6H^4\langle{}^{CH^3}_{SO^2.OH}$), donne un *amide*, $C^{12}H^5.C^2H^2.S^2O^4AzH^2$, qui cristallise en petits prismes, fusibles à 102 ou à 105 degrés (Pechmann). Ils sont facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

AMIDES DES ACIDES TOLUOLDISULFONIQUES.

On connaît : 1° l'*amide de l'acide* α (en atomes $CH^3 : SO^3H : SO^3H = 1 : 2 : 4$.).

Cet amide $C^{12}H^3.C^2H^3(S^2O^4AzH^2)^2$ est en prismes, fusibles à 185-186 degrés, assez solubles dans l'eau chaude, et très solubles dans l'ammoniaque aqueuse.

Les oxydants, le permanganate de potasse spécialement, le transforment en acide disulfaminobenzoïque; mais, si l'oxydation donne du gaz carbonique, on obtient de l'acide disulfobenzoïque (Fahlberg, *Americ. chim. Jour.*, t. II, p. 192) ;

2° L'*amide de l'acide* β. Cet amide est un peu moins soluble dans l'eau que l'amide dérivé de l'acide α.

Il fond à 216 degrés ;

3° L'*amide* de l'acide o-disulfonique cristallise en fines aiguilles, fusibles au-dessus de 250 degrés, peu solubles dans l'eau et solubles dans l'alcool ;

4° L'*amide*, dérivant de l'acide $CH^3 : SO^3H : SO^3H = 1 : 3 : 5$, cristallise dans l'eau. Les cristaux fondent à 230 degrés (Hasse).

AMIDE DE L'ACIDE TOLUOLTRISULFONIQUE.

Cet amide :

At... $C^{14}H^5(S^2O^4.AzH^2)^3$,
At... $C^7H^5(SO^2.AzH^2)^2$,

est en cristaux microscopiques, fusibles au-dessus de 300 degrés, presque insolubles dans l'eau et assez solubles dans l'ammoniaque chaude (Claesson).

AMIDES DES ACIDES CHLOROTOLUOLSULFONIQUES.

L'*amide de l'acide orthochlorotoluol p-sulfonique* est obtenu par action du sulfamide du diazoamidotoluol et de l'acide chlorhydrique (Paysan). Il est en cristaux plats et brillants, fusibles à 135 degrés, et est très peu soluble dans l'eau.

L'*amide sulfoné du p-chlorotoluol, amide du β-acide :*

Éq... $C^{14}H^8ClAzS^2O^4$,
At... $CH^3.C^6H^3Cl.SO^2.AzH^2$,

résulte de l'action de l'acide nitreux sur un mélange de p-toluidine-o-sulfamide et d'acide chlorhydrique concentré (Heffter, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXXI, p. 209).

Il est en aiguilles, fusibles à 138 degrés, donnant, avec l'acide azotique et l'acide azoteux mélangés, un corps diazoïque.

AMIDES DES ACIDES BROMOTOLUOLSULFONIQUES.

AMIDES DES ACIDES ORTHOBROMO.

Éq... $C^{14}H^6Br.S^2O^4AzH^2$.
At... $C^7H^6Br.SO^2AzH^2$.

1° L'*amide de l'acide orthobromo-m-toluolsulfonique* est en aiguilles, fusibles à 133-134 degrés.

2° L'*amide de l'acide* (*a*) *orthobromo-m-toluolsulfonique* (c'est-à-dire l'amide dérivant de l'acide obtenu par action à 160-180 degrés de l'orthotoluidine sur l'acide sulfurique fumant, puis de l'action du brome sur cet acide) (Gerver, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXIX, p. 384), fond à 134-137 degrés (Pagel), ou à 146°,3-147°,2 (Neville et Winther, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1943). Pagel a préparé un amide fusible à 134 degrés (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXVI, p. 294).

3° L'*amide de l'acide orthobromo-paratoluolsulfonique* est en prismes microscopiques, fusibles à 151 degrés (Hayduch).

AMIDES DES ACIDES MÉTABROMO.

L'*amide de l'acide méta-bromotoluolsulfonique* cristallise en aiguilles fusibles à 162-165 degrés (Weckwarth).

L'*amide de l'acide symétrique m-bromotoluol-métasulfonique* est en cristaux, fusibles à 138-139 degrés. Il a été préparé et étudié par Neville et Winther (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1944).

AMIDES DE L'ACIDE DÉRIVÉ DU PARABROMOTOLUOL.

L'*amide de l'acide ortho* (at. $CH^3 : SO^3H : Br = 1 : 2 : 4$),

$$\text{Éq}\ldots\ C^{14}H^6Br.S^2O^4AzH^2,$$
$$\text{At}\ldots\ C^7H^6Br.SO^2AzH^2,$$

est en longues aiguilles fines, qui se forment dans l'eau. Ces aiguilles fondent à 166-167 degrés (Hübner, Post).

L'*amide de l'acide méta* est en longues aiguilles, fusibles à 151-152 degrés (Hübner, Post).

AMIDE DE L'ACIDE TRIBROMOTOLUOLSULFONIQUE.

C'est une poudre qui se colore sans fondre sous l'influence de la chaleur.

AMIDES DES ACIDES IODOBENZOLSULFONIQUES

L'*amide de l'acide o-iodobenzolsulfonique* (*β-acide*) :

$$\text{Éq}\ldots\ C^{14}H^7I.S^2O^4AzH^2.$$
$$\text{At}\ldots\ C^7H^7I.SO^2.AzH^2,$$

est en aiguilles, fusibles à 178-179 degrés (Glassner).

L'*amide de l'acide para* fond à 130-132 degrés.

AMIDES DES ACIDES NITROTOLUOLSULFONIQUES.

L'*amide de l'acide orthonitro-paratoluolsulfonique :*

$$\text{Éq}\ldots\ C^{14}H^6(AzO^4)S^2O^4.AzH^2,$$
$$\text{At}\ldots\ C^7H^6(AzO^2)SO^2.AzH^2,$$

cristallise en prismes rhombiques à 4 pans, fusibles à 128 degrés (Otto, Gruber, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLV, p. 23).

L'*amide de l'acide orthonitro-a-métatoluolsulfonique* fond à 133°,5 (Foth).

L'*amide de l'acide paranitro-orthosulfonique* est en longues aiguilles, fusibles à 186 degrés, peu solubles dans l'eau froide, l'alcool et l'éther (Noyes).

Amide de l'acide ortho-bromonitro-paratoluolsulfonique :

$$\text{Éq}\ldots\ C^{14}H^5Br(AzO^4).S^2O^4AzH^2.$$
$$\text{At}\ldots\ C^7H^5Br(AzO^2)SO^2AzH^2.$$

Il est en aiguilles, facilement solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool bouillant, ne fondant pas à 200 degrés (Hayduch).

AMIDES DES ACIDES DINITRÉS.

On connaît le suivant :

Amide de l'acide p-toluolsulfonique :

$$(CH^3 : AzO^2 : SO^3H : AzO^2 = 1 : 2 : 4 : 6\ (?).)$$

$$\text{Éq}\ldots\ C^{14}H^5(AzO^4)^2.S^2O^4AzH^2.$$
$$\text{At}\ldots\ C^7H^5(AzO^2)^2.SO^2AzH^2.$$

Il est en cristaux plats, fusibles à 203 degrés (Schwanert).

AMIDES DE L'ACIDE NITROBENZYLSULFONIQUE.

L'*acide nitrobenzylsulfonique :*

$$\text{Éq}\ldots\ C^{12}H^4.C^2H^2AzO^4.S^2O^6H,$$
$$\text{At}\ldots\ C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH^2.AzO^2 \\ SO^3H, \end{array} \right.$$

donne un *amide*, le *para-nitrobenzylsulfamide*, dont la formule atomique de constitution est :

$$\text{At}\ldots\ C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH^2AzO^2 \\ SO^2.AzH^2. \end{array} \right.$$

Il a été obtenu par G. Mohr (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXXI, p. 218).

Il cri stallise en prismes fusibles à 204 degrés.

IV

Toluolsulfonanilides.

Éq... $C^{14}H^7.S^2O^4.AzH.C^{12}H^5$.
At... $CH^3.C^6H^4.SO^2.AzH.C^6H^5$.

Indiquons simplement les composés suivants :

1. o-Dérivé.

Corps fusible à 136 degrés.

2. m-Dérivé.

Corps fusible à 72 degrés.

3. p-Dérivé.

Corps fusible à 103 degrés.

Ces composés ont été étudiés spécialement par Müller, Remsen et Palmer (Müller, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 1348; Remsen, Palmer, *Amer. chem. Jour.*, t. VIII, p. 242).

Amide de l'acide o-toluidino-p-sulfonique.

Éq... $C^{14}H^{10}Az^2S^2O^4$.
At... $C^7H^{10}Az^2SO^2 = AzH^2.C^6H^3(CH^3)SO^2.AzH^2$.

Formation.— Pour obtenir ce composé amidé, on traite par le sulfure d'ammonium l'o-nitrotoluol-p-sulfamide (Paysan, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXXXI, p. 210).

Propriétés. — Grands prismes à 4 pans, fusibles à 175 degrés, insolubles dans l'éther, la benzine et l'ammoniaque, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau bouillante.

L'alcool et l'acide azoteux le transforment en diazoamidotoluoldisulfamide.

Le *chlorhydrate* $C^{14}H^{10}Az^2S^2O^4.HCl$ cristallise en longues aiguilles, soyeuses, fusibles à 240 degrés, très solubles dans l'eau.

Amide de l'acide p-toluidino-o-sulfonique.

Formation. — Cet amide complexe, isomère avec l'amide qui vient d'être décrit, se forme quand on traite le p-nitrotoluol-o-sulfonamide par le sulfure

d'ammonium; on doit opérer à chaud (Heffter, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXXI, p. 208).

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles brillantes ou en lamelles nacrées, fusibles à 164 degrés, assez solubles dans l'eau bouillante ou dans l'alcool.

Le permanganate de potasse transforme ce corps en azotoluol-disulfamide.

L'acide azoteux et l'alcool donnent de l'ortho-toluolsulfamide.

L'acide azoteux, agissant sur un mélange de cet amide et d'acide chlorhydrique concentré donne du p-chlorotoluolsulfamide.

V

AMIDES DES ACIDES SULFONÉS DU XYLÈNE

L'*amide de l'acide ortho-xylosulfonique dissymétrique :*

$$\text{Éq... } C^{16}H^{9}.S^{2}O^{4}.AzH^{2},$$
$$\text{At... } C^{8}H^{9}.SO^{2}.AzH^{2},$$

se sépare de la solution alcoolique en grands cristaux.

Ces grands cristaux fondent à 144 degrés (Jacobsen).

L'*amide* donné par l'*acide* $CH^3 : CH^3 : SO^3H = 1 : 2 : 4$ est obtenu au moyen de l'alcool en petits grains cristallins (Krüger, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 1760).

L'*amide de l'acide chloré* $CH^3 : CH^3 : Cl : SO^3H = 1 : 2 : 3 : 6$ a été préparé par Krüger (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 1757).

Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles soyeuses, fusibles à 199 degrés. Cet amide est très peu soluble dans l'eau, même bouillante, et facilement soluble dans l'alcool.

L'*amide de l'acide chloré* $CH^3 : CH^3 : Cl : SO^3 = 1 : 2 : 4 : 5$ a été également préparé par Krüger.

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 207 degrés.

L'*amide de l'acide bromé de même constitution* est en longues aiguilles soyeuses, à peine solubles dans l'eau et un peu solubles dans l'alcool (Jacobsen).

L'*amide de l'acide dans lequel on a* $CH^3 : SO^3H : CH^3 = 1 : 2 : 3$ cristallise en aiguilles, fusibles à 95-96 degrés.

L'*amide de l'acide bromé :*

$(CH^3 : CH^3 : SO^3H : Br = 1 : 3 : 4 : 6)$.

Éq... $C^{16}H^8Br.S^2O^4AzH^2$,
At... $C^8H^8Br.SO^2AzH^2$,

cristallise dans l'alcool en petits prismes rhombiques, fusibles à 194 degrés (Weinberg), 189-190 degrés (Nölting, Kohn).

L'*amide de l'acide bromé* $CH^3 : SO^3H : CH^3 : Br = 1 : 2 : 3 : 4$ cristallise en longues aiguilles, fusibles à 161 degrés.

L'amalgame de sodium le transforme en *amide de l'acide métaxylolsulfonique*, dans lequel on suppose $CH^3 : SO^3H : CH^3 = 1 : 2 : 3$.

Cet amide monobromé $(C^2H^3)^2C^{12}H^2Br.S^2O^4.AzH^2$ est plus soluble dans l'alcool faible que l'*amide* dérivant de l'*acide bibromé* et dont la formule est

$(C^2H^3)^2C^{12}HBr^2.S^2O^4.AzH^2$.

Ce dernier amide est en fines aiguilles, fusibles à 220 degrés, assez solubles dans l'alcool absolu et dans l'éther (Jacobsen, Weinberg, *Ber.*, t. XI, p. 1534).

AMIDE DE L'ACIDE DÉRIVÉ DU MÉTAXYLOL.

L'*amide dérivant de l'acide du métaxylol*, $CH^3 : CH^3 : SO^3H = 1 : 3 : 4$, cristallise dans l'eau en grandes aiguilles, qui affectent la forme d'un fer de lance. Ces cristaux fondent à 137 degrés. Les oxydants décomposent cet amide; avec un mélange de chromate de potasse et d'acide sulfurique, on a de l'acide sulfaminotoluique; avec le permanganate de potasse, il se forme un acide dissymétrique.

Amides des acides sulfonitrés.

L'*amide de l'acide nitré* $CH^3 : AzO^2 : CH^3 : SO^3H = 1 : 2 : 3 : 4$ est en aiguilles ou en prismes, fusibles à 172 degrés (Schmidt, Claus, *Ber.*, t. XIX, p. 1420).

L'*amide de l'acide* $CH^3 : CH^3 : SO^3H : AzO^2 = 1 : 3 : 4 : 5$ cristallise en fines aiguilles dans un mélange d'alcool et d'eau; les cristaux fondent à 108 degrés.

L'*amide de l'acide* $CH^3 : CH^3 : SO^3H : AzO^2 = 1 : 3 : 4 : 6$ fond à 187 degrés.

L'*amide de l'acide dinitré* $CH^3 : CH^3 : SO^3H : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 3 : 4 \cdot 5 : 6$ cristallise dans un mélange d'alcool et d'eau en fines aiguilles, fusibles (Claus et Schmidt, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 1426).

AMIDES DÉRIVANT DU PARAXYLOL.

L'*amide* de l'acide sulfoné dérivé du paraxylol cristallise en aiguilles, fusibles à 147-148 degrés (Jacobsen).

Il est peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition, et assez soluble dans l'alcool.

Le chromate de potasse additionné d'acide sulfurique le transforme en un *acide sulfaminotoluylique*, $C^{12}H^3.C^2H^3(S^2O^4.AzH^2)C^2O^4H$ (Iles, Remsen, *Ber.*, t. XI, p. 229).

L'*amide de l'acide* $CH^3:Br:CH^3:SO^3H = 1:2:4:5$ est obtenu en petits cristaux au sein d'une liqueur benzénique ou chloroformique.

Ces cristaux fondent à 200-203 degrés, et sont très solubles dans l'alcool et dans l'éther (Nölting, Kohn, *Ber.*, t. XIX, p. 141).

Un amide $(C^2H^3)^2C^{12}H^2Br.S^2O^4.AzH^2$, préparé par Jacobsen et cristallisant en prismes plats, très peu soluble dans l'alcool à froid, fond à 206 degrés (Jacobsen, *Ber.*, t. XVII, p. 2379).

VI

AMIDES DES ACIDES SULFONÉS DES CARBURES EN $C^{18}H^{12}$.

On aura différents carbures aromatiques répondant à cette formule, et de ces différents carbures dériveront des acides dont les amides seront distincts comme constitution et comme propriétés.

On peut, en effet, prévoir pour les carbures en $C^{18}H^{12}$ les isomères suivants :

a. Triméthylbenzols. At..........	$C^6H^3(CH^3)^3$.
Mésitylène....................	1 : 3 5.
Pseudocumol................	1 : 3 : 4, et 1 : 2 : 3.
b. Éthylméthylbenzols (éthyltoluols).	
Para.........................	1 et 4.
Méta.........................	1 et 3.
c. Propylbenzols.................	$C^6H^5.C^3H^7$.
Cumol ou isopropylbenzol.	
Propylbenzol du propylbenzol normal.	

Il est facile de voir quels acides sulfonés peuvent théoriquement donner ces composés, et par conséquent quels amides peuvent en dériver.

AMIDE DÉRIVANT DU TRIMÉTHYLBENZOL.

Les 3 méthyles étant voisins, soit 1 : 2 : 3, on a un amide qui cristallise dans l'alcool en prismes courts et épais, fusibles à 169 degrés (Jacobsen).

Ils sont plus solubles dans l'alcool que l'amide du pseudo-cumol (1 : 3 : 4).

AMIDE DE L'ACIDE MÉSITYLÈNE-SULFONIQUE.

Éq... $C^{18}H^{11}S^2O^4.AzH^2$.
At... $C^9H^{11}SO^2.AzH^2$.

L'amide, qui dérive de l'acide dans lequel on admet :

$$CH^3 : SO^3H : CH^3 : CH^3 = 1 : 2 : 3 : 5,$$

cristallise dans l'eau en longues aiguilles capillaires ou filiformes, fusibles à 141-142 degrés.

Il a été étudié avec soin par Jacobsen.

A zéro, 1 partie se dissout dans 3000 degrés d'eau, à l'ébullition dans 185 parties; à zéro, dans 18 parties d'alcool à 83[c], et dans 0,88 partie de ce même alcool bouillant.

L'acide chromique, ou le mélange chromique, donne, en agissant sur cet amide, de l'acide orthosulfaminomésitylénique et un peu de son isomère, l'acide para-. Le permanganate de potasse donne égale quantité de ces deux acides; sous l'influence d'une dose plus élevée de permanganate de potasse, on a l'acide sulfamino-uvitinique, $C^2H^3.C^{12}H^2(S^2O^4AzH^2)(C^2O^4H)^2$. Chauffé en tube scellé avec un peu d'acide chlorhydrique, cet amide est transformé en *dimésitylènesulfamide*.

Le *dimésitylène-sulfamide :*

Éq... $(C^{18}H^{11}.S^2O^4)^2AzH$,
At... $\left.\begin{matrix}(C^9H^{11}.SO^2)'\\(C^9H^{11}.SO^2)'\end{matrix}\right\rangle AzH$,

est en longues aiguilles, fusibles à 124 degrés, assez solubles dans l'eau bouillante et peu solubles dans l'eau froide. Il se dissout dans une solution de soude et précipite de cette solution par addition d'acide chlorhydrique (Jacobsen, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXIV, p. 187).

AMIDES DE L'ACIDE PSEUDOCUMOLSULFONIQUE.

L'*amide de l'acide*, $CH^3 : CH^3 : CH^3 : SO^3H = 1 : 2 : 4 : 5$, fond à 113 degrés.
L'*amide*

$$\text{Éq}\ldots\ C^{18}H^{11}.S^2O^4AzH^2,$$
$$\text{At}\ldots\ C^9H^{11}.SO^2AzH^2,$$

dérivant de l'acide 1 : 3 : 4 : 5, s'obtient au moyen de l'eau en cristaux plats.

Ces lamelles cristallines fondent à 172-173 degrés, ou à 175-176 degrés.

1 partie se dissout dans 7000 parties d'eau à zéro, dans 380 parties d'eau bouillante, dans 84 parties d'alcool à 83ᵉ à zéro, dans 4,4 parties d'alcool à 83 degrés à l'ébullition.

Un excès d'acide chlorhydrique concentré le décompose à 175 degrés, en donnant de l'ammoniaque, de l'acide sulfurique et du pseudocumol (Jacobsen).

Avec une faible quantité d'acide chlorhydrique, on obtient le *dipseudocumol-sulfamide*.

Le *dipseudocumol-sulfamide* :

$$\text{Éq}\ldots\ (C^{18}H^{11}.S^2O^4)^2AzH,$$
$$\text{At}\ldots\ \left.\begin{matrix}(C^9H^{11}.SO^2)'\\(C^8H^{11}.SO^2)'\end{matrix}\right\rangle AzH,$$

est fusible à 177 degrés. Cet amide est à peu près insoluble dans l'eau froide et très peu soluble dans l'eau bouillante ; il se dissout dans les liqueurs alcalines et en est précipité par addition d'acide sous forme de houpes cristallines fines.

L'*amide de l'acide sulfoné de la propylbenzine* est fusible à 110 degrés (R. Meyer, Baur), tandis que l'acide sulfoné de l'isopropylbenzine donne un amide fusible à 107-108 degrés.

AMIDES DE L'ACIDE BROMO-PSEUDOCUMOLSULFONIQUE.

Amide de l'acide ortho-bromo-orthosulfonique :

$$CH^3 : Br : CH^3 : CH^3 : SO^3H = 1 : 2 : 3 : 4 : 6.$$

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fines, fusibles à 187-188 degrés (Kelbe, Pathe, *Ber.*, t. XIX, p. 1549).

Amide de l'acide ortho-bromo-métasulfonique :

$$CH^3 : CH^3 : CH^3 : SO^3H : Br = 1 : 3 : 4 : 5 : 6.$$

Cet amide cristallise en fines aiguilles dans l'eau et l'alcool. Il est fusible à 183-184 degrés (Kelbe, Pathe), 186 degrés (Jacobsen), et est soluble dans l'alcool. Quant à l'acide $CH^3 : SO^3H : CH^3 : CH^3 : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$, il fond à 158 degrés (Jacobsen).

L'amide de l'acide bibromé cristallise dans l'alcool en lames rhombiques, fusibles au-dessus de 250 degrés en se décomposant (Jacobsen).

AMIDES DES ACIDES SULFONÉS DU PROPYLBENZOL.

Amide de l'acide sulfoné du propylbenzol (du propyle normal). — Cet amide est fusible à 110 degrés (Mayer, Baur).

Amide sulfoné du cymol (isopropylbenzol). — Il a été étudié par Spica (*Gaz. chim. Ital.*, t. IX, p. 440). Il cristallise dans l'eau en lamelles soyeuses, fusibles à 106°,5-107 degrés (Spica), 107-108 degrés (Mayer, Baur), 112 degrés (Claus, Tonn).

Amide de l'acide β. — Aiguilles brillantes, fusibles à 127 degrés (Claus, Tonn), solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau.

VII

AMIDES SULFONÉS DES CARBURES EN $C^{20}H^{14}$.

AMIDE DE L'ACIDE ISOBUTYL-BENZOLSULFONIQUE.

Éq... $C^{20}H^{15}.AzS^2O^4$.
At... $C^{10}H^{13}SO^2.AzH^2$.

Cet amide cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 137 degrés (Kelbe, Pfeiffer, *Ber.*, t. XIX, p. 1728).

AMIDE DE L'ACIDE P-DIÉTHYLBENZOLSULFONIQUE.

Il cristallise en cristaux plats et minces, fusibles à 97°,5, peu solubles dans l'eau, et donnant par oxydation avec un mélange chromique de l'acide p-sulfaminéthylbenzoïque (Remsen, Noyes, *Americ. chem. Journ.*, t. IV, p. 200).

AMIDE DE L'ACIDE P-MÉTHYLPROPYL (NORMAL)-BENZOLSULFONIQUE.

Éq... $C^{20}H^{13}S^2O^4.AzH^2$.
At.... $C^{10}H^{13}.SO^2.AzH^2$.

Cet amide est en cristaux plats, fusibles à 110-112 degrés (Jacobsen), ou à 115°,5. Il est transformé par l'acide chromique en acide toluylsulfamique.

Dans l'eau bouillante il donne, avec l'acétate d'argent, un précipité dans lequel H de l'amidogène est remplacé par Ag en même temps que l'acide acétique est régénéré :

$$C^{20}H^{13}.S^2O^4.AzH^2 + C^4H^3AgO^4 = C^4H^6O^4 + C^{20}H^{13}.S^2O^4.AzHAg.$$

L'*amide de l'acide* β, cet acide β étant :

$$CH^3 : C^3H^7 : SO^3H = 1 : 4 : 3,$$

est un composé huileux (Claus).

Les *amides de l'acide méta-méthylisopropyle* se rattachent à l'acide α et à l'acide β.

L'*amide de l'acide* α cristallise dans l'eau en petites feuilles, fusibles à 73 degrés (Kelbe). Spica a préparé un amide fusible à 75°-75°5, (voy. *Gaz. chim. Ital.*, t. XII, p. 552).

L'*amide de l'acide* β fond à 162 degrés (Kelbe, Czarnomski, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 1747).

AMIDE DE L'ACIDE BROMO-CYMOLSULFONIQUE.

$$CH^3 : SO^3H : C^3H^7 : Br = 1 : 2 : 4 : 5.$$

Il cristallise dans l'alcool faible en aiguilles, fusibles à 152 degrés (Kelbe, Koschnitzky).

L'*amide de l'acide* $CH^3 : Br : C^3H^7 : SO^3H = 1 : 2 : 4 : 5$ est en houppes soyeuses fusibles à 187°,5 (Kelbe, Koschnitzky), 191 degrés (Paterno, Canzeroni). Il est très soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau.

Un *autre amide*, fusible à 192 degrés, a été obtenu par Remsen et Day (*Amer. chem. Jour.*, t. V, p. 151).

AMIDE DE L'ACIDE PARA-ISOCYMOLSULFONIQUE.

L'*amide de l'acide* α est en grands cristaux plats, fusibles à 97-98 degrés (Jacobsen).

L'*amide de l'acide* β est constitué par une masse d'écailles cristallines, fusibles à 80-90 degrés (Jacobsen).

L'*amide de l'acide prehnitolylsulfonique*, étudié par Jacobsen, est en petits prismes doués d'un éclat vitreux, se séparant de l'alcool, fusibles à 187 degrés (Jacobsen, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 1214), ou fusibles à 177 degrés (Kelbe, Pathe), solubles dans l'alcool, et très solubles dans la benzine.

AMIDE DE L'ACIDE DU TÉTRAMÉTHYLBENZOL DISSYMÉTRIQUE.

Cet amide cristallise dans l'alcool coupé d'eau en aiguilles assez longues, fusibles à 118 degrés (Jacobsen), ou fusibles à 142-143 degrés (Kelbe, Pathe).

Le permanganate de potasse en solution alcaline l'oxyde et donne des acides β et γ-isodurylsulfamiques, at.$(CH^3)^3,C^6H\ (SO^2AzH^2).COOH$.

L'*amide du même acide symétrique* est en longs prismes, fusibles à 155 degrés (Jacobsen, Schnapauff, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 2843).

Il est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et presque insoluble dans l'eau.

L'*amide de l'acide duroldisulfonique* cristallise dans l'alcool en petits cristaux brillants, très peu solubles dans l'alcool même bouillant (Jacobsen).

VIII

AMIDES SULFONÉS DES CARBURES EN $C^{22}H^{16}$.

AMIDE SULFONÉ DU P-BUTYLTOLUOL.

Cet *amide :*

Éq... $C^{22}H^{17}AzS^2O^4$,
At... $C^4H^9.C^6H^3(CH^3)SO^2.AzH^2$,

cristallise en grandes lamelles, ou en grands feuillets blanc perlé, fusibles à 113 degrés (Kelbe, Baur, *Ber.*, t. XVI, p. 2563).

Il donne, sous l'influence du permanganate de potasse, un acide sulfaminotoluylique, fusible à 242 degrés.

AMIDE DE L'ACIDE SULFONÉ DE L'ISOBUTYLTOLUOL.

Cet amide est en petites lamelles, fusibles à 74-75 degrés (Kelbe, Baur).

AMIDE DE L'ACIDE LAUROSULFONIQUE.

L'amide de l'acide laurosulfonique, bien que répondant à des conditions différentes de formation, peut être indiqué ici, entre les amides des carbures en $C^{22}H^{16}$ et des carbures en $C^{24}H^{18}$.

Cet amide est en longues aiguilles, fusibles à 127 degrés (Reuter, *Ber.*, t. XVI, p. 627).

IX

AMIDES SULFONÉS DES CARBURES EN $C^{24}H^{18}$.

AMIDE DE L'ACIDE SULFONÉ DU P-DIPROPYLBENZOL.

Cet *amide :*

$$\text{Éq}\ldots\ (C^6H^7)^2C^{12}H^3.S^2O^4.AzH^2,$$
$$\text{At}\ldots\ (C^3H^7)^2C^6H^3.SO^2.AzH^2,$$

cristallise dans l'alcool en grands cristaux hexagonaux, fusibles à 103 degrés (Remsen, Keiser, *Amer. chem. Jour.*, t. V, p. 162).

Les mélanges oxydants, spécialement le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, agissent sur lui pour donner de l'acide sulfaminopropylbenzoïque.

X

AMIDES SULFONÉS DE CARBURES EN $C^{28}H^{22}$.

Parmi les amides de ce groupe, on doit remarquer l'amide de l'acide sulfoné du tétraéthylbenzol, amide étudié par Galle (*Ber.*, t. XVI, p. 1746).

Il cristallise en houppes brillantes et soyeuses; de l'alcool faible il se sépare en grands prismes monocliniques. Ces cristaux fondent à 104-105 degrés.

XI

AMIDES DES ACIDES NAPHTALINE-SULFONIQUES

L'*amide :*

$$\text{Éq}\ldots\ C^{20}H^7.S^2O^4.AzH^2,$$
$$\text{At}\ldots\ C^{10}H^7.SO^2.AzH^2,$$

qui est l'*amide de l'acide* α, est un corps cristallisable, fusible à 150 degrés (Maikopar, *Zeitsch. für Chem.*, 1869), soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Oxydé par le permanganate de potasse, il donne des acides α-phtalylsulfonique et α-sulfaminephtalique. Il donne une combinaison argentique par remplacement de H par Ag dans le groupe AzH^2; cette combinaison cristallise en forme de fer de lance, et est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'ammoniaque. En remplaçant H^2 dans AzH^2 par C^2H^5, on a la *combinaison amidéthylée :*

Éq... $C^{24}H^{13}AzS^2O^4$.
At... $C^{10}H^7.SO^2.AzH(C^2H^5)$.

C'est une masse visqueuse (Carleson, *Bull. de la Soc. chimiq.*, t. XXVII, p. 360).

Par action du chlorure sulfonaphtalique sur l'urée, on a une combinaison qui paraît être, d'après Elander :

$$\text{At...}\ C^{10}H^7.SO \begin{cases} AzH \\ AzH \end{cases} \!\!> CO \ \ \text{(avec)}\ \ AzH.CO.AzH + H^2O$$

(*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 209).

L'*amide de l'acide* β est en cristaux plats et fins, fusibles à 212 degrés, 217 corrigés (Clève), peu solubles dans l'eau et dans l'éther, donnant, par oxydation avec le permanganate de potasse, de l'acide β-phtalylsulfonique et de l'acide β-sulfaminephtalique.

L'*amide éthyle :*

Éq... $C^{20}H^7.S^2O^4.AzH(C^4H^5)$,
At... $C^{10}H^7.SO^2.AzH(C^2H^5)$,

est en tables, fusibles à 82°,5 (Carleson).

AMIDES DES ACIDES DISULFONIQUES.

Amide de l'acide α-naphtalinodisulfonique :

Éq... $C^{20}H^6(S^2O^4.AzH^2)^2$.
At... $C^{10}H^6(SO^2AzH^2)^2$.

Cet amide est en aiguilles brillantes, fusibles à 242-243 degrés, assez solubles dans l'alcool, solubles dans l'eau à l'ébullition.

L'*amide de l'acide* β cristallise, par refroidissement de sa solution dans l'alcool amylique bouillant, en fines aiguilles, qui ne fondent pas même un peu au-dessus de 300 degrés; elles sont assez solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

AMIDES DES ACIDES CHLORONAPHTALINO-SULFONIQUES.

AMIDE DE L'ACIDE α-CHLORONAPHTALINO-, Cl : $SO^3H = 1 : 4$.

Il cristallise en aiguilles.

AMIDES DES ACIDES DICHLORONAPHTALINO-SULFONIQUES.

L'*amide de l'acide dichloronaphtaline-α-sulfoniqne* est en cristaux plats, fusibles avec décomposition à 250 degrés (Widmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 2233).

C'est un corps facilement soluble dans l'alcool.

L'*amide de l'acide dichloronaphtaline-β-sulfonique* fond en se décomposant à 245 degrés. Il est presque insoluble dans l'eau, et facilement soluble dans l'alcool (Widmann).

AMIDES DES ACIDES BROMONAPHTALINO-SULFONIQUES.

Amide de l'acide (α)-*p-bromonaph.*, Br : $SO^3H = 1 : 4$. — Il cristallise dans l'eau en petites aiguilles, fusibles à 190 degrés (Jolin, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 516), 195 degrés (Otto, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CXLVII, p. 184, etc.). Il est très soluble dans l'alcool bouillant.

Amide de l'acide bromo-α-napht. — Aiguilles fusibles à 205 degrés (Jolin).

Amide de l'acide dibromo-β-napht. — Masses cristallines, fusibles à 237-238 degrés (Jolin).

AMIDES DES ACIDES NITRONAPHTALINO-SULFONIQUES.

L'*amide de l'acide obtenu par Laurent*, par action de l'acide sulfurique fumant sur l'α-nitronaphtaline, est en prismes plats, jaunâtres, répondant à la formule : $C^{20}H^6(AzO^4)S^2O^4.AzH^2$. Ces prismes sont fusibles à 225 degrés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid et très solubles dans l'alcool bouillant.

L'*amide de l'acide β-nitronaphtaline-β-sulfonique* est une poudre cristalline jaune clair, fusible à 180 degrés (Clève). Il est soluble dans l'alcool bouillant.

L'*amide de l'acide p-nitro-β-naphtalino-sulfonique*, cristallise dans l'alcool en prismes jaunes, fusibles à 216 degrés (Clève).

L'*amide de l'acide α-nitronaphtaline-α-disulfonique* :

Éq... $C^{20}H^{5}(AzO^{4})(S^{2}O^{4}.AzH^{2})^{2}$,
At... $C^{10}H^{5}(AzO^{2})(SO^{2}.AzH^{2})^{2}$,

se forme quand on fait réagir le chlorure de l'acide et l'ammoniaque (Alen).

Il est en aiguilles, fusibles à 286-287 degrés en se décomposant, très peu solubles dans l'eau bouillante, et passablement solubles dans l'ammoniaque.

L'*amide de l'acide α-nitronaphtaline β-disulfonique* cristallise dans l'eau en aiguilles, fusibles au-dessus de 300 degrés (Alen), peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'*amide de l'acide dinitronaphtaline-α-disulfonique* :

Éq... $C^{20}H^{4}(AzO^{4})^{2}(S^{2}O^{4}.AzH^{2})^{2}$,
At... $C^{10}H^{4}(AzO^{2})^{2}(SO^{2}.AzH^{2})^{2}$,

est obtenu au moyen de l'eau en aiguilles, fusibles à 306 degrés, et brunissant déjà avant de fondre, à 290 degrés. Ces aiguilles sont solubles dans 600 parties d'eau bouillante (Alen).

XII

AMIDES DES CARBURES EN $C^{2n}H^{2n-14}$.

Ces amides sont des amides qui se rattachent à la série du diphényle.

Le diphényle,

Éq... $C^{12}H^{5}.C^{12}H^{5} = C^{24}H^{10}$,
At... $C^{6}H^{5} - C^{6}H^{5}$,

peut être représenté par le schéma suivant :

L'*amide de l'acide diphénylsulfonique*, dont la formule est :

Éq... $C^{24}H^{9}.S^{2}O^{4}.AzH^{2}$,
At... $C^{12}H^{9}.SO^{2}.AzH^{2}$,

se forme quand on fait réagir à 100 degrés l'ammoniaque alcoolique sur le chlorure acide (Gabriel, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII),

D'une dissolution alcoolique, on le sépare en boules cristallines, fusibles à 227-230 degrés, solubles dans l'éther et le sulfure de carbone, à peu près insolubles dans la benzine et dans l'eau.

En supposant AzH^2 remplacé par C^2Az, on a un *cyanure de sulfodiphényle*, $C^{24}H^9.S^2O^4.C^2Az$. Ce corps résulte de l'action de l'iodure de cyanogène sur le diphényl-mercaptan-plombique, $Pb^2(C^{24}H^9S^2)^2$ (Gabriel, Deutsch). Les cristaux fondent à 84 degrés. On peut, cependant, concevoir des doutes sur la formule de ce corps.

AMIDE DE L'ACIDE P²-DIPHÉNYLDISULFONIQUE.

Cet *amide :*

Éq... $C^{24}H^8(S^2O^4.AzH^2)^2$,
At... $C^{12}H^8(SO^2.AzH^2)^2$,

est cristallisable ; au moyen de l'eau, on l'obtient en aiguilles, fusibles au-dessus de 300 degrés (Gabriel, Deutsch).

Il est peu soluble dans l'alcool et dans la benzine, et plus facilement soluble dans le sulfure de carbone et dans l'éther.

AMIDE DE L'ACIDE P-NITRODIPHÉNYL-P-SULFONIQUE.

Cet *amide :*

Éq... $C^{24}H^8AzS^2O^8.AzH^2$,
At... $AzO^2.C^{12}H^8.SO^2.AzH^2$,

est fusible à 228 degrés (Gabriel, Deutsch).

CHAPITRE IX

AMIDES DES PHÉNOLS, DES PHÉNOLS-AMIDÉS ET DES ALCOOLS AROMATIQUES.

I

AMIDES DÉRIVANT DES PHÉNOLS

AMIDES DE L'ACIDE DIPHÉNYLPHOSPHORIQUE $C^{24}H^{11}PO^{8}$.

A cet acide se rattache l'*anilide* $(C^{12}H^{5}O^{2})PO^{2}AzH(C^{12}H^{5})$.

Formation. — Cet anilide se forme quand on abandonne un certain temps un mélange à poids égaux de phénol et d'aniline, dans lequel on a ajouté goutte à goutte du perchlorure de phosphore (Wallach, Heymer) :

$$3C^{12}H^{6}O^{2} + C^{12}H^{7}Az + PCl^{5} = (C^{12}H^{5}O^{2})^{2}.PO^{2}.C^{12}H^{6}Az + C^{12}H^{5}Cl + 4HCl.$$

On lave à l'eau le produit de la réaction, on le traite par la soude, on l'agite ensuite avec de l'acide chlorhydrique concentré, et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — L'anilide diphénylphosphorique est en cristaux tabulaires à 6 pans, fusibles à 127-129 degrés, neutres, insolubles dans les acides et les alcalis, très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.
Chauffé fortement, il abandonne à la distillation du phénol et de l'aniline.

AMIDES DE L'ACIDE PHÉNOLACÉTIQUE, OU ACIDE PHÉNOXYLACÉTIQUE.

L'*acide phénolacétique* :

Éq... $C^{16}H^{8}O^{6}$,
At... $C^{6}H^{5}O.CH^{2}.COOH$,

donne un *amide*, $C^{12}H^{5}O^{2}.C^{4}H^{2}O^{2}.AzH^{2}$, qui se forme par action à froid de l'ammoniaque concentrée sur l'éther éthylique de l'acide (Fritzsche, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XX, p. 275).

Il est en aiguilles, fusibles à 101°,5, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool bouillant.

L'*anilide* se produit quand on chauffe l'acide et l'aniline à 150 degrés. Il est en longs cristaux, fusibles à 99 degrés, et facilement solubles dans l'alcool bouillant (Fritzsche).

THIOAMIDE.

Éq... $C^{12}H^5O^2.C^4H^2S^2.AzH^2$.
At... $C^6H^5O.CH^2.CS.AzH^2$.

Pour le préparer, on fait réagir l'hydrogène sulfuré sur le nitrile en présence d'un peu d'ammoniaque alcoolique.

Il cristallise dans l'alcool en prismes rhombiques, fusibles à 111 degrés, décomposables par les alcalis à chaud en ammoniaque, sulfures alcalins et phénylglycollates.

NITRILE PHÉNOLACÉTIQUE.

Éq... $C^{16}H^7O^2.C^2Az$.
At... $C^6H^5O.CH^2.CAz$.

Le nitrile est obtenu quand on fait réagir l'anhydride phosphorique sur l'amide (Fritzsche).

C'est un liquide volatil à 235-238 degrés, dont la densité est 1,09 à 17°,5.

AMIDES DE L'ACIDE PHÉNOXYLPROPIONIQUE.

On connaît l'amide de l'acide phénoxylpropionique.

Cet *amide:*

Éq... $C^{18}H^{11}AzO^4$,
At... $C^9H^{11}AzO^2 = C^9H^9O^2.AzH^2$
$= CH^3.CH(C^6H^5O).CO.AzH^2$,

se forme par action prolongée de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther éthylique de l'acide (Saarbach, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXI, p. 152).

Il cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 130 degrés, insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Il se combine à l'acide chlorhydrique et à l'acide sulfurique.

II

AMIDES DES PHÉNOLS AMIDÉS

Les amidophénols représentent des phénols dans lesquels H^2 est remplacé par AzH^3.

Soit : $$C^{12}H^6O^2 + AzH^3 - H^2 = C^{12}H^7AzO^2.$$

En se combinant aux acides avec élimination d'eau, ils donnent des amides.

Soit : $$\underbrace{C^{12}H^7AzO^2}_{\text{Amidophénol.}} + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = \underbrace{C^{16}H^9AzO^4}_{\text{Acétyl-amidophénol.}}.$$

Par action des alcalis et des acides, il y a reproduction des générateurs ; dans le cas présent, on aurait de l'amidophénol et de l'acide acétique.

Décrivons quelques-uns de ces composés.

ACÉTYLAMIDOPHÉNOL.

Éq... $C^{16}H^9AzO^4$.
At... $C^8H^9AzO^2 = C^6H^4.AzH(C^2H^3O).OH$
ou $OH.C^6H^4.AzH(C^2H^3O)$.

Formation. — L'acétylamidophénol résulte théoriquement de la combinaison de l'acide acétique et de l'amidophénol, avec élimination de 1 molécule d'eau :

$$C^{12}H^5.AzH^2.O^2 + C^4H^4O^4 = H^2O^2 + C^{16}H^7O^4.AzH^2.$$

Préparation. — Pratiquement, pour l'obtenir, on opère comme il suit :

1° On chauffe de l'amidophénol et de l'anhydride acétique, d'où résulte l'éthénylamidophénol, que les atomistes représentent par la formule :

$$C^8H^7AzO = C^6H^4\langle{}^{Az}_{O}\rangle C.CH^3.$$

Cet éthénylamidophénol, étant chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, donne de l'acétylamidophénol (Ladenburg, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. IX, p. 1524).

2° On l'obtient plus commodément en traitant l'ortho-nitrophénol par l'étain et l'acétate de fer (Morse, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XI, p. 232). Il se forme ainsi uniquement de l'amidophénol ; on traite par l'anhydride acétique à chaud et on précipite par l'eau (Zincke, Hebebrand, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXXVI, p. 69).

Propriétés. — Par cristallisation dans l'alcool aqueux, il se sépare en lamelles fusibles à 201 degrés, très solubles dans l'alcool et l'eau bouillante.

La solution de potasse le dissout à froid. La potasse alcoolique à 120 degrés le dédouble en acide acétique et en amidophénol; l'acide chlorhydrique concentré agit de même à 130 degrés.

L'anhydride phosphorique lui enlève 1 molécule d'eau et donne ainsi, non un nitrile vrai vu la constitution du produit obtenu, mais l'éthénylamidophénol :

$$\text{At}\ldots\ C^6H^4 \langle {}^{Az}_{O} \rangle C.CH^3.$$

L'*acide formique* doit pouvoir donner un amide de même constitution que l'acétylamidophénol. De plus, par remplacement de H dans l'oxhydryle par un radical alcoolique, on aura un amide-éther. Tel est l'ÉTHER ÉTHYLIQUE DU FORMYLAMIDOPHÉNOL,

$$\text{Éq}\ldots\ C^{18}H^{11}AzO^4,$$
$$\text{At}\ldots\ C^9H^{11}AzO^2 = C^2H^5O.C^6H^4.AzH(CHO),$$

qui résulte de l'action de l'éther éthylformique sur l'éthylamidophénol (Groll, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XII, p. 208).

Cet éther est en cristaux fusibles à 62 degrés, et bouillant sans décomposition à 292 degrés dans un courant d'hydrogène.

Dans l'acétylamidophénol, le remplacement de H de l'oxhydryle par un méthyle donnera l'*acétaniside*.

ACÉTANISIDE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{18}H^{11}AzO^4.$$
$$\text{At}\ldots\ C^9H^{11}AzO^2 = CH^3O.C^6H^4.AzH(C^2H^3O).$$

L'acétaniside est en cristaux d'un brillant perlé, fusibles à 78 degrés, bouillant à 303-305 degrés (Mühlhäusen, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCVII, p. 242). Son point de fusion est 84 degrés (Herold, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 1685).

Il est très soluble dans l'eau bouillante ainsi que dans l'acide acétique.

L'*acétochloraniside* $C^2H^3O^2.C^{12}H^3Cl.AzH(C^4H^3O^2)$ est en cristaux plats, brillants, fusibles à 150 degrés, volatils à 326 degrés (Herold, *Ber.*, t. XV, p. 1685).

Cet amide, chauffé avec du sulfure de carbone et de l'alcool, donne un composé de la formule :

$$(C^2H^3O^2.C^{12}H^3Cl.AzH.C^4H^3O^2).C^2S^2,$$

qui est en aiguilles brillantes, fusibles à 152°,5, solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable (Herold).

AMIDE ACÉTIQUE DU P-BROMO-O-AMIDOPHÉNOL.

$C^{12}H^4BrO^2.AzH(C^4H^3O^2)$.

Cet amide est obtenu par réaction de l'anhydride acétique et du bromamidophénol (Schütt, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXII, p. 63).

Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles ou en lamelles fusibles à 177-179 degrés. Il est soluble dans les alcalis.

AMIDE DE L'O-BROMO-PARA-AMIDOPHÉNOL.

Grandes aiguilles fusibles à 157 degrés, solubles dans l'alcool, la benzine et les alcalis (*Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXII, p. 67).

AMIDE ACÉTIQUE DE L'O-AMIDO-O-P-DIBROMOPHÉNOL.

Éq... $C^{12}H^3Br^2O^2.AzH.C^4H^3O^2$.
At... $OH.C^6H^2Br^2.AzH.C^2H^3O$.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles jaunâtres, fusibles à 186 degrés, solubles dans les dissolvants neutres ordinaires et dans les liqueurs alcalines.

AMIDE ACÉTIQUE DE L'O-O-DIBROMO-P-AMIDOPHÉNOL.

Cet amide cristallise avec 1 molécule d'eau (Holz). En solution hydro-alcoolique, il forme de petites lamelles brillantes, fusibles à 173-174 degrés et solubles dans les alcalis.

NITRO-O-ACÉTANISIDE.

Éq... $C^{12}H^3(AzO^4)C^2H^3O^2.AzH.C^4H^3O^2$.
At... $CH^3O.C^6H^3(AzO^2).AzH(C^2H^3O)$.

On l'obtient en dissolvant de l'o-acétaniside dans cinq fois son volume d'acide acétique cristallisable, et en ajoutant goutte à goutte à cette solution de l'acide azotique à 1,35 (Mülhäuser, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CCVII, p. 242).

Il se sépare par évaporation de sa solution dans l'alcool, qui le dissout très facilement, en aiguilles jaune d'or, fusibles à 143 degrés.

DINITRO-O-ACÉTANISIDE.

Éq... $C^{18}H^{9}Az^{3}O^{12}$.
At... $CH^{3}O.C^{6}H^{2}(AzO^{2})^{2}.AzH.C^{2}H^{3}O$.

On l'obtient en projetant peu à peu de l'o-acétaniside dans de l'acide azotique fumant (Mülhäuser).

Le dinitro-o-acétaniside cristallise en prismes jaune brun, fusibles à 157 degrés. Ils sont obtenus au moyen de l'alcool qui dissout très faiblement cet amide à froid : ce caractère différencie l'amide dinitré du mononitro-o-acétaniside.

ACÉTYLCHLORONITRO-ANISIDINE.

Éq... $C^{18}H^{8}ClAz^{2}O^{8}$.
At... $C^{9}H^{8}ClAz^{2}O^{4} = CH^{3}O.C^{6}H^{2}Cl(AzO^{2}).AzH(C^{2}H^{3}O)$.

Syn. — *Chloronitro-acétaniside.*

Formation. — Cet amide complexe se forme quand on verse une dissolution acétique étendue d'acétylchloranisidine, fusible à 150 degrés, dans l'acide azotique fumant (Herold, *Ber.*, t. XV, p. 1686).

Propriétés. — Ce corps cristallise en aiguilles jaune clair, fusibles à 185 degrés, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, et sensiblement solubles dans l'eau bouillante.

L'acétylchlorodinitroanisidine se forme dans des conditions analogues à celles dans lesquelles le composé mononitré prend naissance; mais on doit faire agir simplement et directement l'acide azotique fumant. Ce corps est en aiguilles jaune foncé, fusibles à 165 degrés.

L'acétylchlorotrinitroanisidine se prépare en faisant agir à chaud l'acide fumant. Il cristallise en aiguilles jaune orangé, fusibles à 198 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique.

AMIDE ACÉTIQUE DU TRIAMIDOPHÉNOL.

Éq... $C^{12}H^{3}O^{2}(AzH.C^{4}H^{3}O^{2})^{3}$.
At... $OH.C^{6}H^{2}(AzH.C^{2}H^{3}O)^{3}$.

Formation et préparation. — On l'obtient en chauffant de l'acide chlorhydrique, du triamidophénol et de l'anhydride acétique, en présence d'acétate de soude. Après réaction, on chasse l'anhydride en excès par évaporation en présence d'alcool ; le résidu est lavé à l'eau froide et repris par l'eau bouillante dans laquelle il cristallise (Bamberger, *Ber.*, t. XVI, p. 2401).

Propriétés. — Cristaux plats, brunissant à 250 degrés, fondant avec décomposition à 263 degrés, assez solubles dans l'alcool bouillant et plus solubles dans l'acide acétique cristallisable. Les alcalis et les acides concentrés dissolvent cet amide, mais il peut y avoir décomposition. Avec les oxydants, il donne de la diacétyldiamidoquinone.

AMIDES DÉRIVÉS DU P-PHÉNYLAMIDOPHÉNOL OU PARA-OXYDIPHÉNYLAMINE.

AMIDE FORMIQUE.

Éq... $C^{26}H^{11}AzO^{4}$.
At... $C^{13}H^{11}AzO^{2} = C^{12}H^{10}AzO(CHO)$.

Ce composé représente du formiate de p-phénylamidophénol moins 1 molécule d'eau.

Préparation. — Il se prépare en chauffant du phénylamidophénol avec de l'acide formique en excès et un peu de formiate de soude. On neutralise avec du carbonate de soude et on fait cristalliser le précipité dans la benzine.

Propriétés. — Cet amide cristallise dans la benzine en aiguilles, fusibles à 178 degrés. Il est très soluble dans l'alcool bouillant (Philip, Calm, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 2435).

AMIDE ACÉTIQUE.

Il existe un *dérivé diacétylé,* lequel est une fois amide. C'est le composé suivant :

Éq... $C^{32}H^{15}AzO^{6}$.
At... $C^{16}H^{15}AzO^{3} = C^{12}H^{9}(C^{2}H^{3}O)AzO(C^{2}H^{3}O)$
$= Az(C^{2}H^{3}O)(C^{6}H^{5}).C^{6}H^{4}.O(C^{2}H^{3}O)$.

Il se forme quand on chauffe à 140-150 degrés, pendant deux heures, 1 molécule de phénylamidophénol, 2 molécules d'anhydride acétique et 1 molécule d'acétate de soude (Philip, Calm, *loc. cit.*, p. 2436). On fait cristalliser le produit de la réaction dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole ; on a des prismes, fusibles à 120 degrés. Ils sont solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et la benzine à chaud.

AMIDES DU TOLYLAMIDOPHÉNOL OU OXYPHÉNOLTOLYLAMINE.

Du tolylamidophénol

Éq... $C^{26}H^{13}AzO^{2}$,
At... $C^{13}H^{13}AzO = AzH(C^{6}H^{4}.CH^{3}).C^{6}H^{4}.OH$,

dérivent les composés suivants :

DÉRIVÉ FORMIQUE.

Éq... $C^{28}H^{13}AzO^{4}$.
At... $Az(CHO.C^{7}H^{7}).C^{6}H^{4}.OH$.

Ce dérivé formique est à la fois amide et phénol. Il se forme par action de la chaleur sur un mélange d'o-tolylamidophénol, d'acide formique et d'une petite quantité de formiate de soude. Il est en aiguilles prismatiques quand il se sépare de l'alcool faible. Ces cristaux sont fusibles à 136°,5, sont solubles dans l'alcool, et moyennement solubles dans la benzine (Philip., *Jour für prakt. Chem.* [2], t. XXXIV, p. 60).

DÉRIVÉ ACÉTIQUE.

Éq... $C^{34}H^{17}AzO^{6} = C^{26}H^{11}AzO^{2}(C^{4}H^{3}O^{2})^{2}$.
At... $Az(C^{2}H^{3}O.C^{7}H^{7}).C^{6}H^{4}.O.C^{2}H^{3}O$.

Ce dérivé est diacétylé. Il est préparé, comme le composé formique, en partant de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude (Philip, *loc. cit.*, p. 61).

Il cristallise dans la benzine et dans le pétrole léger en grandes aiguilles, fusibles à 106 degrés, peu solubles dans la ligroïne et facilement solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Au p-*tolylamidophénol* se rattache un

DÉRIVÉ NITROSÉ

Éq... $Az(AzO^{2}.C^{14}H^{7})C^{12}H^{5}O^{2}$,
At... $Az(AzO.C^{7}H^{7}).C^{6}H^{4}.OH$,

qui est un amide de l'acide azoteux. Il cristallise en aiguilles foncées. C'est un corps instable, fusible avec décomposition à 130 degrés (Hatschek, Zega, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXIII).

Le *dérivé diacétylé*, comparable à celui de l'ortho, cristallise dans l'alcool en gros cristaux plats, fusibles à 101 degrés, peu solubles dans l'alcool froid (Hatschek, Zega, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXIII, p. 227).

Le *dérivé acétylé* (Morse, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XI, p. 232) est en gros prismes, probablement monocliniques, fusibles à 179 degrés.

Un autre *diacétylamidophénol* (Ladenburg, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. IX, p. 1528) cristallise dans l'eau en lamelles, fusibles à 150-151 degrés.

Le *composé dibenzoïque*, $C^{14}H^5O^4.C^{12}H^4.AzH(C^{14}H^5O^2)$, fond à 231 degrés (Ladenburg).

AMIDES DE L'AMIDOCRÉSOL.

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DU M-AMIDOCRÉSOL DISSYMÉTRIQUE.

$(CH^3 : OH : AzH^2 = 1 : 2 : 5.)$

Éq... $C^{22}H^{15}AzO^4$.
At... $C^{11}H^{15}AzO^2 = C^2H^5O.C^7H^6.AzH(C^2H^3O)$.

Ce corps cristallise dans l'eau en lamelles rhombiques, et dans la benzine en petits cubes.

Ces cristaux fondent à 108 degrés; ils sont peu solubles dans l'eau (Städel, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXVII, p. 217).

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DU P-AMIDOCRÉSOL.

$(CH^3 : OH : AzH^2 = 1 : 2 : 4.)$

Formation. — On le forme au moyen du para-amidocrésol et de l'anhydride acétique (Maassen).

Préparation. — On fait réagir 1 molécule de nitrite de soude, une solution de mono-acéto-m-toluylène-diamine dans 2 molécules d'acide chlorhydrique (Wallach, *Ber.*, t. XV, p. 2832 et suiv.).

Propriétés. — Il cristallise, dans un mélange d'alcool et d'eau, en prismes brillants, fusibles à 224-225 degrés, sublimables sans décomposition, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans les solutions alcalines caustiques.

Un DÉRIVÉ DIACÉTYLÉ est obtenu quand on fait réagir sur le p-amidocrésol un excès d'anhydride acétique (Maassen, *Ber.*, t. XVII, p. 610).

Il cristallise en prismes dans un mélange d'éther et d'alcool. Ces cristaux fondent à 132°,5 (Wallach).

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DE L'O-AMIDOCRÉSOL.

Éq... $C^{18}H^{11}AzO^4$.
At... $C^9H^{11}AzO^2 = CH^3.C^6H^3(OH)AzH(C^2H^3O)$.

On l'obtient en faisant réagir à chaud l'o-amidocrésol et l'anhydride acétique (Maassen). Un mélange d'eau et d'alcool l'abandonne en cristaux fusibles à 178 degrés, solubles dans une solution alcaline caustique.

Le DÉRIVÉ DIACÉTYLÉ,

At... $CH^3.C^6H^3(O.C^2H^3O)AzH(C^2H^3O)$,

se forme quand on fait réagir un excès d'anhydride acétique. Il est en cristaux fusibles à 128-129 degrés (Maassen).

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DU M-AMIDOCRÉSOL.

Formation. — On chauffe à 100 degrés l'éthényl-amidocrésol avec de l'acide sulfurique étendu (Nölting, Kohn).

Propriétés. — Cet amide cristallise dans l'eau en longues aiguilles, fusibles à 159-160 degrés. Il est très peu soluble dans les dissolvants neutres ordinaires.

L'*éther éthylique* est en cristaux plats, fusibles à 106°,5 (Städel, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXVII, p. 221).

Du P-PROPYL-M-CRÉSOL ET DE L'ACIDE THYMOXYLACÉTIQUE,

Éq... $C^{24}H^{16}O^6$,
At... $C^{12}H^{16}O^3 = C^{10}H^{13}O.CH^2.COOH$,

dérive un AMIDE :

Éq... $C^{24}H^{17}AzO^4$.
At... $C^{12}H^{15}O^2.AzH^2$.

Cet amide se forme par l'action de l'ammoniaque sur l'éther éthylique (Spica, *Gaz. chim. ital.*, t. X). Il fond à 96-97 degrés, est peu soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

AMIDE CARVACROLACÉTIQUE.

Éq... $C^{24}H^{15}O^4.AzH^2$.
At... $C^{12}H^{15}O^2.AzH^2$.

Cet amide est en cristaux fusibles à 67-68 degrés (Spica).

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DE L'AMIDO-PSEUDOCUMÉNOL.

De l'amidopseudocuménol (le pseudocuménol étant $CH^3 : CH^3 : CH^3 : OH = 1 : 2 : 4 : 5$) dérive un composé acétylé, qui est l'*amidoacétamide de l'acétopseudocuménol.*

La formule de ce corps est :

Éq... $C^{26}H^{17}AzO^6$.
At... $C^{13}H^{17}AzO^3 = C^2H^3O.C^6H(CH^3)^3.AzH.C^2H^3O$.

Cet amide est obtenu quand on fait réagir l'acétopseudocuménol, l'anhydride acétique et l'acétate de soude (Liebermann, Kostanecki, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 886).

On reprend le produit par l'eau; on le lave avec un peu d'éther de pétrole et on le fait cristalliser dans la benzine.

Il cristallise en aiguilles, fusibles à 184-186 degrés, et facilement sublimables.

DÉRIVÉ DE L'AMIDONAPHTOL.

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DE L'α-AMIDONAPHTOL, OU ACÉTYLAMIDONAPHTOL.

Éq... $C^{24}H^{11}AzO^4$.
At... $C^{12}H^{11}AzO^2 = AzH(C^2H^3O)C^{10}H^6.OH$.

Formation. — Ce corps se forme en même temps que l'éthényl-amidonaphtol, quand on chauffe de l'acétate de nitronaphtol, du zinc en fragments, et de l'acide acétique cristallisable (Böttcher, *Ber.*, t. XVI, p. 1938).

Préparation. — Après réaction, la liqueur est filtrée et précipitée par l'eau; le précipité est traité par de la lessive de soude, qui dissout l'acétylamidophénol formé et laisse intact l'éthénylamidonaphtol.

Propriétés. — Il cristallise dans l'alcool faible en lamelles, fusibles à 225 degrés; quand on élève davantage la température, de l'éthényl-amidonaphtol se sublime.

(Voy. Spica, *Gazet. chem. ital.*, t. XVI, p. 441.)

AMIDES DES AMIDOPHÉNOLS DÉRIVÉS DE PHÉNOLS EN $C^{2n}H^{2n-18}O^2$.

L'*amidométhylanthranol* donne un *dérivé acétylé :*

$$\text{Éq...}\ C^{34}H^{15}AzO^4,$$
$$\text{At...}\ C^{17}H^{15}AzO^2 = C^{15}H^{12}AzO.C^2H^3O,$$

qui a été préparé et étudié par Römer et Link (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 703).

Il cristallise, dans un mélange d'alcool et d'eau, en aiguilles, fusibles à 170 degrés. Il est très soluble dans l'alcool fort, et cette solution présente une fluorescence bleue.

Amides sulfurés se rattachant aux amidothiophénols.

Aux amidothiophénols se rattachent des amides qui résultent de la combinaison de ce corps et des acides, avec élimination d'eau. Parmi ces composés, remarquons seulement les amides qui dérivent de l'oxyméthénylthiophénol ou oxyphénylsénévol.

AMIDES DE L'OXYMÉTHÉNYL-AMIDOTHIOPHÉNOL.

De l'oxyméthénylamidothiophénol dérivent un amide et un anilide.

L'*amide*,

$$\text{Éq...}\ C^{14}H^6Az^2S^2,$$
$$\text{At...}\ C^6H^4(AzS).C.AzH^2,$$

se forme quand on fait réagir l'un sur l'autre le chlorure $C^{14}H^4AzS^2Cl$ et l'ammoniaque alcoolique à 160 degrés (Hofmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 1129).

Il est en lamelles, fusibles à 129 degrés, et est distillable sans décomposition.

Il résiste à l'action des acides et des alcalis même à chaud.

C'est une base faible, soluble dans l'acide chlorhydrique quand il est concentré, et donnant des chlorures doubles avec le platine et l'or.

Ces derniers sels présentent une grande stabilité ; ils ne se dédoublent point sous l'influence de l'eau.

L'*anilide*,

$$\text{Éq...}\ C^{26}H^{10}Az^2S^2,$$
$$\text{At...}\ C^6H^4(AzS).C.(AzH.C^6H^5),$$

est obtenu en ayant recours au même procédé de préparation que pour obtenir l'amide, en remplaçant l'ammoniaque alcoolique par l'aniline (Hofmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 1130).

Il est en aiguilles, fusibles à 159 degrés (Hofmann, *Ber.*, t. XIII, p. 12), et distillables sans décomposition.

Ce corps est stable comme l'amide et possède des propriétés analogues.

L'*anilide nitré*, $C^{12}H^3(AzO^4)(AzS^2)C^2(AzH.C^{12}H^5)$, a été également obtenu par Hofmann. Il est en aiguilles jaunes, fusibles à 247 degrés, et présente les propriétés d'une base faible.

III

AMIDES D'ALCOOLS AROMATIQUES

Les alcools aromatiques peuvent se combiner à des amides ou à des composés amidés complexes et donner ainsi des amides plus complexes. De même un aldéhyde ou un acétone aromatique peut se combiner à l'oxyammoniaque, avec élimination d'eau, et donner des aldoximes, des acétoximes. Il ne sera point parlé de ces composés, étudiés ailleurs dans l'*Encyclopédie*, mais on indiquera simplement un exemple se rapportant aux alcools; tel est en effet le composé qui résulte de la combinaison de l'éther oxamique et de l'alcool benzylique.

On conçoit facilement l'existence d'un certain nombre de produits amidés analogues.

ÉTHER OXAMIQUE DE L'ALCOOL BENZYLIQUE.

Éq... $C^{18}H^9AzO^6$.
At... $C^9H^9AzO^3 = AzH^2.C^2O^2.OC^7H^7$.

Formation. — Pour obtenir cet amide complexe, à de l'alcool benzylique on ajoute du chlorure d'oxaméthane [at. $AzH^2.CCl^2.CO^2.C^2H^5$] (Wallach, Liebermann, *Ber.*, t. XIII, p. 507).

Propriétés. — L'éther oxamique de l'alcool benzylique cristallise en longues aiguilles, fusibles à 134-135 degrés.

CHAPITRE X

AMIDES DES AMINES AROMATIQUES OU ALCALAMIDES DES BASES AROMATIQUES.

Au premier rang se placent les amides dérivant de l'aniline ou phénylamine; les amides des autres bases aromatiques seront, à l'isomérie près, comparables aux amides de l'aniline. Les amides dérivant de l'aniline sont nommés ANILIDES, ceux de la toluidine, TOLUIDES, etc.

Nous admettrons deux grandes divisions :

I. Amides des amines aromatiques et des acides autres que les acides aromatiques.

II. Amides des amines aromatiques et des acides de la série aromatique.

I

AMIDES DES AMINES AROMATIQUES ET DES ACIDES NON AROMATIQUES.

I

ANILIDES.

On conçoit par un simple rapprochement la constitution des anilides; il suffit de les rapprocher des amides ordinaires; comparons comme exemple l'acétamide et l'acétanilide.

De même que l'acétamide est de l'acétate d'ammoniaque moins 1 molécule d'eau, de même l'acétanilide est de l'acétate d'aniline moins 1 molécule d'eau; et, comme l'ammoniaque étant AzH^3 et l'aniline $AzH^2C^{12}H^5$, on peut écrire :

$$\text{Acétamide} = C^4H^3O^2.AzH^2;$$

on pourra de même écrire :

$$\text{Acétanilide} = C^4H^3O^2.AzH.C^{12}H^5.$$

L'analogie, manifeste dans le mode théorique de formation, est également ndiquée dans les formules.

De plus les conditions pratiques de formation des anilides établissent l'identité de constitution entre les alcalamides dérivant des amines de la série grasse et les anilides, ou les alcalamides des homologues supérieurs de l'aniline.

On obtient les anilides :

1° En faisant réagir un mélange d'aniline et d'éther dont on veut obtenir l'alcalamide de l'acide : cette réaction est identique avec celle qui donne naissance aux amides quand l'ammoniaque réagit sur un éther;

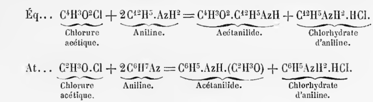
2° Avec les chlorures acides ;

3° Avec les anhydrides;

4° En chauffant un sel d'aniline.

Mais on peut facilement supposer dans l'aniline 1 ou plusieurs H remplacés par du chlore, du brome, de l'hypoazotide et plus généralement par 1 ou plusieurs radicaux monovalents. On sait que dans les composés aromatiques en général, dans l'aniline en particulier, le remplacement de 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène par les halogènes ou par éq. AzO^4, at. AzO^2, diminue et parfois annihile les propriétés basiques. Aussi certains anilides réclament-ils pour être formés l'emploi de tubes scellés.

Dans le cas de l'emploi des chlorures acides, la réaction ne donne à l'état d'amide ou plus exactement d'anilide, que la moitié de l'aniline employée; la réaction est :



Éq... $\underbrace{C^4H^3O^2Cl}_{\text{Chlorure acétique.}} + \underbrace{2C^{12}H^5.AzH^2}_{\text{Aniline.}} = \underbrace{C^4H^3O^2.C^{12}H^5AzH}_{\text{Acétanilide.}} + \underbrace{C^{12}H^5AzH^2.HCl.}_{\text{Chlorhydrate d'aniline.}}$

At... $\underbrace{C^2H^3O.Cl}_{\text{Chlorure acétique.}} + \underbrace{2C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} = \underbrace{C^6H^5.AzH.(C^2H^3O)}_{\text{Acétanilide.}} + \underbrace{C^6H^5AzH^2.HCl.}_{\text{Chlorhydrate d'aniline.}}$

Dans le cas de l'aniline, la réaction est absolument simple, car $C^{12}H^5.AzH(C^4H^3O^2)$ pouvant être écrit en formule atomique $C^6H^5{-}Az\langle{}^{H}_{R}$, on ne peut imaginer qu'un seul acétanilide, à moins de supposer cependant que le remplacement de H par l'acétyle serait effectué dans le groupement C^6H^5; on conçoit immédiatement quel serait le nombre d'isomères possibles; mais les données générales applicables aux alcalamides indiquent suffisamment qu'il n'y a point lieu de s'arrêter à cette hypothèse.

Les anilides posséderont donc les propriétés générales des amides et des alcalamides; ils seront dédoublés de même par les acides énergiques et les alcalis caustiques.

Pour déterminer l'hydratation et, par conséquent, la décomposition des anilides, l'emploi de l'ammoniaque alcoolique ou de l'acide chlorhydrique en tube scellé est à recommander; mais la potasse alcoolique, employée en proportion équivalente aux données théoriques, agit à peu près comme la potasse aqueuse. L'acide qui agit le mieux est l'acide sulfurique qu'on chauffe à 100 degrés. Quand on fait agir cet acide sur un anilide, on opère comme il suit :

Après avoir chauffé à 100 degrés, on laisse refroidir, on ajoute de l'eau, on

sursature avec un alcali et l'aniline mise en liberté est séparée au moyen de l'éther ou du chloroforme. On pourrait aussi la faire distiller avec de l'eau, puis la purifier.

ANILIDES DES ACIDES NON CARBONÉS.

BORANILIDE.

Éq... $BO^3.C^{12}H^5AzH^2$.
At... $BO^3.C^6H^5.AzH^2$.

Formation. — Le boranilide se forme : 1° par réaction de l'éther monoéthylborique sur l'aniline.

On fait réagir l'éther et l'aniline sèche (Schiff).

2° On peut opérer en présence d'éther; l'aniline étant en solution éthérée étendue, l'anilide précipite immédiatement à l'état pulvérulent.

Propriétés. — Anilide peu stable, car l'eau le décompose immédiatement en aniline et acide borique. Il est très soluble dans l'alcool.

Sous l'influence de la chaleur, l'anilide se décompose en présence d'alcool en donnant de l'aniline libre et de l'éther borique neutre.

Les acides ajoutés à la solution alcoolique le décomposent à la longue; avec l'acide oxalique, au bout de quelque temps, de l'oxalate d'aniline précipite.

ACIDE SULFANILIDIQUE.

Éq... $C^{12}H^7AzS^2O^6$.
At... $AzH.C^6H^5.SO^2.OH$ (?).

SYN. — *Acide sulfanilique, ou phénylsulfamique.*

En chauffant un mélange d'alcool, de nitrobenzine et de sulfite d'ammoniaque, on obtient le sel d'un acide disulfonique $C^{12}H^6Az^4S^4O^{12}(AzH^4)^2$ (Hilkenkamp), ou un sel $C^{12}H^5AzS^4O^{12}(AzH^4)^2$ (Carius, *Jahres. der chem.*, 1861, p. 634), ou $C^{12}H^5.AzH.S^2O^6.AzH^4$ (Smit).

Cette dernière formule indique que le composé obtenu serait le sel ammoniacal de l'acide sulfanilidique (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 1442).

Préparation. — On peut le préparer en employant un mélange d'oxanilide et de formanilide, résultant de l'action de la chaleur sur l'oxalate d'aniline. Ce mélange, délayé dans l'acide sulfurique concentré, pour former une bouillie épaisse, est chauffé dans un petit ballon à un feu modéré, jusqu'à production d'une effervescence. On verse alors dans une capsule plate et on abandonne à

l'air humide. La bouillie cristalline obtenue est délayée dans l'eau froide, les cristaux sont lavés, dissous dans l'eau bouillante, et ainsi obtenus purs (Gerhardt).

On peut préparer par action directe de l'aniline et de l'acide sulfurique : on chauffe en agitant constamment jusqu'à production de vapeurs d'aniline. Il ne faut point trop chauffer et cesser la chaleur quand une parcelle du produit jetée dans l'eau ne la colore plus qu'en rouge par l'acide chromique. On terminera comme dans le premier procédé.

On réduit l'acide nitrophénylsulfureux par le sulfure d'ammonium (Laurent, *Comp. rend.*, t. XXXI, p. 538).

Propriétés. — Lames rhombes, à réaction très acide. Il décompose les carbonates et neutralise les bases.

Le chlore le colore en rouge foncé, un peu pâle, puis en brun. L'acide chromique le colore en brun.

Chauffé avec les alcalis, il dégage de l'aniline et laisse des sulfates. L'acide azotique ne l'attaque qu'à chaud. C'est un acide monobasique.

Le *sel ammoniacal* est anhydre à 100 degrés, et très soluble dans l'eau.

Le *sel d'aniline* est soluble.

Le *sel de soude* cristallise avec 1 molécule d'eau.

Le *sel de baryte* cristallise en prismes rectangulaires, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre* est en cristaux petits, durs, très brillants, renfermant 2 molécules d'eau qu'ils ne perdent pas à 100 degrés.

Le *sel d'argent* a tendance à se réduire.

ANILIDE DU CHLORURE PHOSPHOREUX.

Éq... $(C^{12}H^7Az)^3PCl^3$.
At... $(C^6H^7Az)^3PCl^3 = (C^6H^5.AzH)^3P.3HCl$.

Ce trianilide prend facilement naissance.

Quand on met en présence du trichlorure de phosphore et de l'aniline, la réaction est violente; il se forme une masse cristalline, facilement soluble dans les dissolvants ordinaires.

Ce composé donne avec les chlorures de zinc et de platine des sels doubles, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le composé $(C^{12}H^5.AzH)^3P$, qui constitue la base libre, n'a pu être obtenu libre : l'addition au sel $(C^{12}H^5.AzH)^3P.3HCl$ d'une certaine quantité de potasse donne 3 équivalents d'aniline.

Les sels doubles de zinc et de platine sont :

Sel de zinc :

Éq... $(C^{12}H^5.AzH)^3P.3ZnCl$.
At... $[(C^6H^5.AzH)^3P]^2.3ZnCl^2$.

Sel de platine :

Éq... $[(C^{12}H^5.AzH)^3P]^2.3PtCl^4$.
At... $[(C^6H^5.AzH)^3P]^2.3PtCl^4$.

(Tait, *Zeitschrift für Chemie*, 1865, p. 648.)

Dans la réaction du chlorure phosphoreux et de l'aniline, il se forme vraisemblablement le *chlorure*

$$C^{12}H^5.AzH.PCl^2.$$

Le produit brut chauffé seul se transforme en donnant du *chlorhydrate d'aniline* et le *chlorure*

$$(C^{12}H^5\ AzH)^2PCl.$$

(Jackson et Mencke, *Amer. chem. Jour.*, t. VI, p. 89.)

Ce même chlorure est obtenu aussi par action de l'alcool sur le dianilide-oxyphosphoré suivant.

DIANILIDE OXYPHOSPHORÉ.

Éq... $C^{24}H^{13}Az^2PO^2$.
At... $C^{12}H^{13}Az^2PO + (C^6H^5AzH)^2PHO$.

Quand, par action de l'alcool sur le dernier chlorure dont on a parlé ci-dessus, on a déterminé la formation de ce dianilide, on précipite la solution alcoolique par addition d'eau; le précipité séparé est purifié par redissolution dans l'alcool et nouvelle précipitation par l'eau.

C'est une poudre amorphe, fusible à 87 degrés, insoluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Cet amide est assez stable, car, à froid, les alcalis caustiques ne le décomposent pas ; à chaud, l'acide chlorhydrique fumant le décompose : il y a formation d'aniline et d'acide phosphorique. Sous l'influence de l'acide azotique fumant, il se forme du dinitrophénol et de l'acide picrique.

Dans l'action de l'alcool bouillant sur le dernier chlorure dont il a été parlé, il paraît se former, d'après Jackson et Mencke, une *combinaison oxyphosphorée*,

Éq... $(C^{12}H^5AzH)^8P^4H^2O^9$,
At... $(C^6H^5.AzH)^8P^4H^2O$,

sur laquelle on peut concevoir quelques doutes.

Le produit brut de la réaction est lavé à l'eau et le résidu est mis à cristalliser dans l'alcool.

On obtient de petits prismes, fusibles à 208 degrés, insolubles dans l'eau et dans l'éther, facilement solubles dans l'alcool bouillant.

Cette combinaison amidée est assez stable, car la potasse caustique est sur elle sans action à froid.

Dans les conditions violentes de réactions, ce composé donne les produits de dédoublement qu'engendrent ordinairement les amides ; c'est ainsi que, sous l'influence en tube scellé de l'acide chlorhydrique chauffé à 140 degrés, on a de l'aniline, de l'acide phosphoreux et de l'acide phosphorique.

ANILIDES SE RATTACHANT A L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

On connaît le dianilide-orthophosphorique et le trianilide-orthophosphorique.

DIANILIDE-ORTHO-PHOSPHORIQUE.

Éq... $C^{24}H^{13}Az^2PO^4$.

At... $C^{12}H^{13}Az^2PO^2 = PO \begin{cases} OH \\ (AzH.C^6H^5)^2 \end{cases}$.

Formation et préparation. — On fait réagir peu à peu 2 parties d'aniline et 1 partie d'oxychlorure de phosphore.

De la réaction résulte un composé oxychloré.

Ce chlorure, at. $(C^6H^5.AzH)^2POCl$, lavé à l'eau, puis traité par la soude, donne une dissolution d'acide dianilido-orthophosphorique.

Ce corps est précipité par addition progressive d'acide chlorhydrique (Michaelis, Soden).

Propriétés. — C'est une poudre, fusible en se colorant à 196-197 degrés, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique et l'alcool, très peu soluble dans le chloroforme et dans l'éther.

Cet amide est très stable en présence des alcalis, précisément parce qu'il joue le rôle d'acide. C'est ainsi que la lessive de soude, même à l'ébullition, ne le décompose pas. Mais, sous l'influence de l'eau, même pure, à l'ébullition, il est décomposé ; la décomposition est bien plus rapide sous l'influence des acides, et donne de l'aniline et de l'acide phosphorique.

Cet amide jouant le rôle d'acide, 1 H étant remplacé par Ag, on aura le sel d'argent ; ce sel se sépare sous forme d'un précipité blanc.

ORTHO-PHOSPHORANILIDE.

Éq... $C^{36}H^{18}Az^3PO^2$.

At... $C^{18}H^{18}Az^3PO = PO(C^6H^5.AzH)^3$.

Syn. — *Trianilide orthophosphorique, Anilide orthophosphorique neutre, Orthophosphoranilide neutre.*

On le forme en faisant réagir l'aniline et l'oxychlorure de phosphore, et on enlève par l'eau le chlorhydrate formé (Schiff., *Ann. der Chem. und Phar.*,

t. CI, p. 302; Michaelis, Soden, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXXIX, p. 335).

Cet anilide est en longues aiguilles brillantes à 6 pans (Arzruni, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXXIX, p. 336). Au moyen de l'alcool, on obtient des cristaux tabulaires. C'est un corps fusible à 208 degrés.

Il est insoluble dans l'eau, la lessive de soude et l'acide chlorhydrique étendu. L'alcool le dissout faiblement à froid; il en est de même de l'éther, du chloroforme, de la benzine, tandis que l'acétone et l'acide acétique le dissolvent très facilement.

Par action du brome sur cet amide, on obtient un *amide bromé*, 6 H étant remplacés par 6 Br; on dissout dans l'acide acétique.

L'*amide hexabromé*

Éq... $C^{36}H^{12}Br^{6}Az^{3}PO^{2}$,
At... $PO(C^{6}H^{3}Br^{2}.AzH)^{3}$,

cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fines et longues, fusibles à 252-253 degrés, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole, à peine solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'acide acétique.

THIOPHOSPHORANILIDE.

Éq... $P^{2}S^{2}(C^{12}H^{5}.AzH)^{3}$.
At... $PS(C^{6}H^{5}.AzH)^{3}$.

Ce composé s'obtient comme le précédent, en remplaçant l'oxychlorure de phosphore par le sulfochlorure (Chevrier).

Corps jaune, amorphe, fusible à 78 degrés; soluble dans l'alcool chaud, stable dans l'eau bouillante.

ANILIDE DE L'ACIDE ARSÉNIQUE.

ARSÉNIANILIDE.

Éq... $C^{12}H^{5}.AzH.AsH^{2}O^{6}$.
At... $AsO(OH)^{2}.C^{6}H^{5}.AzH$.

Pour l'obtenir, on chauffe l'aniline et l'acide arsénique; on reprend le résidu de la réaction par le carbonate de soude, et on précipite la solution concentrée au moyen de l'acide azotique (Béchamp).

C'est un corps cristallisable, soluble sans décomposition dans les carbonates alcalins, et présentant les propriétés d'un acide monobasique.

Le *sel de soude* $C^{12}H^{7}NaAsAzO^{6}$ est en prismes.

ANILIDES DES ACIDES ORGANIQUES DE LA SÉRIE GRASSE.

ANILIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n}O^{4}$.

ANILIDES FORMIQUES.

FORMANILIDE.

Éq... $C^{14}H^{7}AzO^{2} = C^{2}HO^{2}.C^{12}H^{5}.AzH.$
At... $C^{7}H^{7}AzO = CHO.C^{6}H^{5}.AzH.$

Syn. — *Phénylformamide.*

Il a été découvert par Gerhardt en 1845.

Formation. — 1° En même temps que le diphényloxamide (oxanilide) par action de la chaleur sur l'oxalate d'aniline (Gerhardt, Hofmann).

Dans cette réaction de l'oxyde de carbone, de l'aniline, de la diphénylurée, de l'acide cyanhydrique, de la diphénylamine et du benzonitrile accompagnent le formanilide (Hofmann);

2° Dans la digestion d'un mélange d'éther formique et d'aniline (Hofmann).

Préparation. — 1° On chauffe au bain de sable l'oxalate d'aniline; le sel fond, perd de l'eau et laisse un mélange d'oxanilide et de formianilide. On épuise à froid ce mélange avec de l'alcool, qui s'empare du formianilide; on chauffe la solution alcoolique de manière à chasser la plus grande partie de l'alcool et on fait bouillir avec de l'eau. Les matières qui accompagnaient le formianilide et le coloraient se séparent alors et l'on obtient une solution parfaitement pure. Si l'on pousse plus loin la concentration, le formianilide se sépare en gouttelettes huileuses qu'il est bien difficile de faire cristalliser; aussi vaut-il mieux abandonner la liqueur à l'évaporation spontanée.

2° Si l'on chauffe rapidement et fortement un mélange de 1 molécule d'acide oxalique et de 1 molécule d'aniline, il se forme presque uniquement du formianilide. Le produit distillé, additionné de soude, donne des cristaux formés de soude et de formianilide.

3° On chauffe de l'aniline et de l'acide formique. Plus l'acide est concentré, plus la réaction est rapide (Tobias, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 2443, 2866).

On opère en chauffant d'abord au bain-marie, sous une très faible pression, ce qui chasse toute trace d'eau. On distille ensuite sous la pression ordinaire en faisant monter le thermomètre à 250 degrés; le résidu de la cornue est enfin conservé (Wallach, Wüsten).

Propriétés. — Le formanilide est en prismes rectangulaires très longs et aplatis à 4 pans, quand il est obtenu par évaporation spontanée de sa solution aqueuse. Les cristaux sont fusibles à 46 degrés, facilement solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. En solution aqueuse, il donne, avec une solution concentrée de soude caustique, un précipité de sodium-formanilide, $C^{14}H^6NaAzO^2 + H^2O^2$, qui se dédouble par un excès d'eau en soude caustique et en formanilide. C'est là le produit qui se forme dans le mode de préparation indiqué par M. Hofmann.

Les acides et les alcalis étendus le décomposent, à l'ébullition, en acide formique et aniline. Distillé, il perd les éléments de l'eau et donne du benzonitrile :

$$C^{14}H^7AzO^2 - H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^5Az.}_{\text{Benzonitrile.}}$$

Mais cette transformation s'effectue mieux et plus facilement par distillation avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Cette réaction représente un procédé de passage de l'aniline à l'acide benzoïque.

L'acide sulfurique concentré, chauffé avec le formanilide, dégage de l'oxyde de carbone et donne de l'acide sulfanilique.

Un mélange de protochlorure de phosphore et d'aniline transforme le formanilide en *méthényldiphényldiamine* $C^{26}H^{12}Az^2$ (Hofmann, *C. R. de l'Ac. des sciences*, t. LXII, p. 729; *Bull. de la Soc. chim.*, 1886, t. IV, p. 165).

La méthényldiphényldiamine :

$$\text{Éq}\ldots\ C^{26}H^{12}Az^2,$$
$$\text{At}\ldots\ C^{13}H^{12}Az^2 = CH(Az.C^6H^5).AzH.C^6H^5,$$

se forme encore par action à 100 degrés du gaz chlorhydrique sur le formanilide; il y a en même temps production d'acide formique.

L'éther chloroformique agit vivement sur cet amide et donne la méthényldiphénylamidine, at. $CH.Az^2H(C^6H^5)$. Cette réaction différencie l'anilide formique de l'acétanilide et du benzanilide sur lesquels cet éther ne réagit pas (Lellmann).

Chauffé avec du zinc métallique, le formanilide donne de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique, de l'aniline et du benzonitrile (Gasiorowski, Merz).

Chauffé à 180 degrés avec du phénylcarbimide, il donne de la phénylcarbylamine, du carbanilide et du gaz carbonique (Kühn).

La combinaison sodique, dont on a parlé plus haut (Hofmann), a été également étudiée par Tobias; on l'obtient en beaux cristaux plats et brillants en mélangeant une solution alcoolique de formanilide avec une solution de soude dans l'alcool. Le précipité se sépare bien, car la combinaison sodique est, en effet, très difficilement soluble dans l'alcool. L'eau la décompose.

DÉRIVÉS DU FORMANILIDE PAR SUBSTITUTION

La formule du formanilide montre l'existence possible de dérivés substitués de cet alcalamide, H pouvant être remplacé par un radical monovalent quelconque, ce radical pouvant être un corps simple ou un composé complexe monovalent. Mais en supposant un seul H remplacé, la substitution peut être faite soit dans le groupe formique, soit dans l'amine; d'où 2 isomères théoriquement possibles. Dans les autres anilides, le nombre d'équivalents ou d'atomes d'hydrogène croissant dans l'acide et la substitution pouvant porter sur l'hydrogène de groupes différents, le nombre des isomères doit s'accroître rapidement dans des limites exactement fixées par la théorie et les constatations faites étant généralement inférieures aux prévisions du calcul. Quoi qu'il en soit de ces substitutions, précisons en disant qu'on connaît, par exemple, un nitrosoformanilide ou nitrosoanilide formique, et un cyanoformanilide ou anilide cyanoformique:

$$\underbrace{C^2HO^2.C^{12}H^5.Az.AzO^2}_{\text{Nitrosoanilide formique.}} \qquad \underbrace{C^2.C^2Az.O^2.C^{12}H^5AzH.}_{\text{Anilide cyanoformique.}}$$

On peut supposer dans le même anilide les deux substitutions ; on aurait donc comme anilides formiques :

$$C^2HO^2.C^{12}H^5.AzR,$$
$$C^2RO^2.C^{12}H^5.AzH,$$
$$C^2RO^2.C^2H^{15}.AzR',$$

et si $R = R'$, on a :

$$C^2RO^2.C^{12}H^5.AzR.$$

De plus, la substitution peut porter sur le groupement $C^{12}H^5$; on aurait, en supposant 1 H remplacé par R' :

$$C^2HO^2.C^{12}H^4R'.AzH.$$
$$C^2HO^2.C^{12}H^4R'.AzR.$$
$$C^2RO^2.C^{12}H^4R'.AzH.$$
$$C^2RO^2.C^{12}H^4R'.AzR.$$

Qu'il suffise d'avoir attiré l'attention sur ce point, car toutes les hypothèses sont faciles à concevoir et à figurer. Examinons les composés décrits et rentrant dans l'un des groupes ci-dessus indiqués, sans oublier que le soufre pouvant remplacer l'oxygène du résidu formique nous devrons indiquer les principaux composés sulfurés.

NITROSOFORMANILIDE.

Éq... $C^{14}H^6Az^2O^4$.
At... $C^7H^6Az^2O^2 = CHO.C^6H^5.Az.AzO$.

Cet amide se forme par action de l'acide nitreux sur une solution acétique froide de formanilide. Après réaction, on précipite par l'eau (Fischer).

Cristaux fins et longs, blanc jaunâtre, fusibles à 39 degrés; corps très peu stable, soluble dans les dissolvants ordinaires.

CYANOFORMANILIDE.

Éq... $(C^{16}H^6Az^2O^2)^x$.
At... $(C^8H^6Az^2O)^x = (CAz.CO.AzH.C^6H^5)^x$.

Par action de l'éther cyanoformique sur l'aniline, on obtient de l'acide cyanhydrique et l'éther de l'acide carbanilidique. Mais, en solution alcoolique, le polymère de l'éther paracyanoformique réagit facilement sur l'aniline en donnant un polymère du cyanoformanilide (Weddige, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. X, p. 219).

Amide en fines aiguilles jaune-citron, sublimables sans altération, à peu près insolubles dans l'alcool froid et assez solubles dans l'alcool chaud.

Sous l'influence, à l'ébullition, des acides minéraux et des alcalis, il donne de l'acide oxalique.

FORMO-PARA-BROMANILIDE.

Éq... $C^{14}H^6BrAzO^2$.
At... $C^7H^6BrAzO = CHO.C^6H^4Br.AzH$.

Formation. — 1° On fait agir le brome sur le formanilide; 2° on fait réagir à 100 degrés la para-bromaniline et l'éther éthylformique (Dennstedt).

Propriétés. — Tantôt cet amide est en longues aiguilles; tantôt, quand il a été obtenu par évaporation lente de sa solution alcoolique, il est en gros cristaux rhombiques.

Ils fondent à 119 degrés.

Corps insoluble dans l'eau froide, assez difficilement soluble dans l'eau bouillante, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

FORMO-ORTHO-NITRANILIDE.

Éq... $C^{14}H^6Az^2O^6$.
At... $C^7H^6Az^2O^3 = CHO.C^6H^4(AzO^2)AzH$.

Cet amide est formé en chauffant l'acide formique et l'ortho-nitraniline (Hübner).

Au moyen de l'alcool, on l'obtient en longues aiguilles jaunes, fusibles à 122 degrés, assez solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, solubles dans l'éther de pétrole, très solubles dans la benzine, le chloroforme, l'acétone et l'acide acétique.

MÉTHYLFORMANILIDE.

Éq... $C^{16}H^9AzO^2$.
At... $C^8H^9AzO = CHO.C^6H^5.Az.CH^3$.

Amide obtenu en faisant réagir le chlorhydrate de l'éthylformimide et une solution alcoolique de méthylaniline (Pinner) :

$$AzH{:}C^2H.O^2C^4H^5.HCl + Az \left\{ \begin{matrix} H \\ C^2H^3 \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \right. + H^2O^2$$
$$= C^2HO^2.Az.C^2H^3.C^{12}H^5 + C^4H^6O^2 + AzH^4Cl.$$

Amide liquide, volatil à 243-244 degrés.

CHLOROFORMYLMÉTHYLANILIDE.

Éq... $C^{16}H^8ClAzO^2$.
At... $CClO.Az.CH^3.C^6H^5$.

Voy. *Acide carbanilique*.

FORMYLDIPHÉNYLAMIDE.

Éq... $C^{26}H^{11}AzO^2$.
At... $C^{13}H^{11}AzO = CHO.Az(C^6H^5)^2$.

Formation. — 1° Chauffez de la diphénylamine et de l'acide oxalique ;
2° Chauffez de la diphénylamine et de l'acide formique (Willm, Girard).

Propriétés. — Au moyen de l'alcool, on l'obtient en gros cristaux orthorhombiques, fusibles à 73-74 degrés. Ces cristaux forment des vapeurs au-dessus de 200 degrés ; dans le vide, le point d'ébullition est 210-220 degrés.

Cet amide, chauffé avec le chlorure de zinc, donne de l'acridine, $C^{26}H^9Az$.

CHLOROFORMYLPHÉNYLANILIDE.

Éq... $C^2ClO^2.Az(C^{12}H^5)^2$.
At... $CClO.Az(C^6H^5)^2$.

Voy. *Diphénylurée*.

Formanilides sulfurés.

THIOFORMANILIDE.

Éq... $C^{14}H^{7}AzS^{2}$.
At... $C^{7}H^{7}AzS = CHS.C^{6}H^{5}.AzH$.

Formation. — 1° L'hydrogène sulfuré sec se combine à la longue avec l'isocyanure de phényle, $C^{12}H^{5}.C^{2}Az$ (Hofmann);

2° On dirige à 140-150 degrés de l'hydrogène sulfuré sur de la méthényldiphénylamine (Bernhsten, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CLXXXXII, p. 35);

3° On fait réagir le formanilide et le sulfure de phosphore (Hofmann).

Préparation. — On utilise de préférence, pour la préparation, le troisième procédé de formation indiqué ici.

A cet effet, on mélange au mortier 10 parties de formanilide et 6 parties de sulfure de phosphore.

On chauffe sept à dix minutes au bain-marie.

Le produit de la réaction est repris et trituré avec une solution de soude; la partie limpide est finalement précipitée par addition d'acide chlorhydrique (Hofmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XI, p. 338).

Propriétés. — Cet amide sulfuré cristallise dans l'eau en cristaux plats, fusibles à 137°,5 en se décomposant partiellement en hydrogène sulfuré et en isocyanure de phényle. Du reste, cet amide est peu stable, car l'eau bouillante le décompose également en proportions notables; à chaud la lessive de potasse le décompose totalement, en donnant de l'aniline, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide formique. Mais la potasse est sans action sensible à froid, car, après dissolution de l'amide dans la solution alcaline, on peut le reprécipiter par addition d'acide.

Corps soluble dans l'éther.

Il présente une saveur amère très marquée.

Les faits précédents démontrent que la stabilité de cet amide est relativement faible; si l'eau à froid est sans action, à l'ébullition elle le décompose; en tubes à 180 degrés, elle donne de l'hydrogène sulfuré et une *combinaison* spéciale :

Éq... $C^{28}H^{12}Az^{2}S^{2}$,
At... $C^{14}H^{12}Az^{2}S$,

en cristaux plats ou en houppes fusibles à 140 degrés, et dont les produits de décomposition par la soude sont de l'hydrogène sulfuré, de l'acide formique et de l'aniline.

Cette combinaison donne un chlorhydrate, dont le chloroplatinate est incristallisable. Un équivalent de ce composé se combine à 2 équivalents d'acide chlorhydrique (Nicol, *Ber. der. deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 211).

COMPOSÉ BROMÉ.

Éq... $C^{14}H^{6}BrAzS^{2}$.
At... $C^{7}H^{6}BrAzS = CHS.AzH(C^{6}H^{4}Br)$.

Dennstedt a obtenu un composé de même formule que l'amide sulfuré précédent, sauf le remplacement de 1 seul H dans le groupe at. $C^{6}H^{5}$ par 1 atome de brome.

Ce corps se forme avec le formoparabromanilide.

Il est en aiguilles jaunâtres qui se séparent de sa solution alcoolique.

Elles fondent à 189-190 degrés en se décomposant, car de l'hydrogène sulfuré se dégage.

Amide soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES

Dans le résidu sulfoformique, éq. $C^{2}HS^{2}$, at. CHS, on peut supposer H remplacé par un radical alcoolique, d'où possibilité d'une nouvelle série de composés sulfurés à fonction amide. Telle est la combinaison préparée et étudiée par Wallach et Wüsten et désignée sous le nom d'éthylisothioformanilide.

ÉTHYL-ISOTHIOFORMANILIDE.

Éq... $C^{18}H^{11}AzS^{2}$.
At... $C^{9}H^{11}AzS$.

Cet amide, at. $C^{9}H^{11}AzS$, peut être écrit :

$$(C.C^{2}H^{5}.S).H.Az.C^{6}H^{5} \quad \text{ou} \quad C^{2}H^{5}S.CH : Az(C^{6}H^{5}).$$

Préparation. — Il se prépare en chauffant le thioformanilide avec 1 molécule d'alcoolate de sodium et 1 molécule de bromure d'éthyle en solution alcoolique; après réaction, on distille l'alcool, on additionne le résidu d'eau et on agite la dissolution avec de l'éther.

Propriétés. — Cet amide présente l'aspect d'une huile lourde, à odeur insupportable, bouillant à 230-240 degrés.

L'air humide le décompose peu à peu, et il se forme de la diphénylformamidine, $C^{26}H^{12}Az^{2}$ (Wallach, Wüsten, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 145).

ANILIDES ACÉTIQUES.

ACÉTANILIDE.

Éq .. $C^{16}H^9AzO^2$.
At... $C^8H^9AzO = C^2H^3O.C^6H^5.AzH$.

L'acétanilide ou phénylacétamide a été obtenue par Gerhardt (1852, *C. R. de l'Ac.*, t. XXXIV, p. 755). Ce composé résulte théoriquement de la combinaison de l'aniline avec l'acide acétique, cette combinaison s'accompagnant de l'élimination de H^2O^2 :

$$C^4H^4O^4 + C^{12}H^7Az - H^2O^2 = C^{16}H^9AzO^2.$$

En se plaçant à un autre point de vue et en faisant intervenir des produits hypothétiques, on peut dire que l'acétanilide représente de l'ammoniaque dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par du phényle et un autre par de l'acétyle.

La préparation de l'acétanilide a été effectuée par Gerhardt en faisant réagir le chlorure acétique ou l'acide acétique anhydre sur l'aniline.

Formation. — 1° Par action de l'aniline et du chlorure acétique (Gerhardt);

2° En faisant bouillir longtemps l'aniline et l'acide acétique (Williams);

3° L'acétanilide se forme encore par action de l'acide thiacétique sur l'aniline (Ulrich) :

$$C^4H^4S^2O^2 + C^{12}H^7Az = C^{16}H^9AzO^2 + H^2S^2.$$

Préparation. — 1° Lorsqu'on verse goutte à goutte du chlorure acétique dans de l'aniline, chaque goutte, en tombant dans l'aniline, produit un bruit semblable à celui que donnerait un fer rouge plongé dans l'eau. Par refroidissement, le mélange se prend en une masse cristalline qu'on lave à l'eau froide pour en extraire le chlorhydrate d'aniline. On reprend le résidu par l'eau bouillante, et la solution dépose, par refroidissement, des lames cristallines d'acétanilide.

Si l'on opère avec de l'aniline impure, on obtient des cristaux colorés; il suffit de les séparer et de répéter la cristallisation en les faisant dissoudre dans l'eau bouillante et filtrant, les impuretés qui coloraient les cristaux restent sur le filtre.

2° L'acide acétique anhydre s'échauffe également au contact de l'aniline, et le produit se concrète par refroidissement. On le purifie comme celui que donne le chlorure acétique.

3° Un autre mode de préparation qui répond au mode de formation théorique le plus simple de l'acétanilide est le suivant : on chauffe ensemble pendant

plusieurs heures équivalents égaux d'éther phénylacétique, $C^{12}H^4(C^4H^4O^4)$, et d'aniline, en faisant refluer la vapeur :

$$C^{12}H^4(C^4H^4O^4) + C^{12}H^7Az = C^{12}H^6O^2 + C^{16}H^9AzO^2.$$

On purifie le produit par distillation, lavage alcalin ou recristallisation (M. Ch. Lauth).

4° On maintient à l'ébullition pendant un ou deux jours un mélange d'aniline et d'acide acétique, et on distille l'acétanilide formé.

On le purifie en le faisant cristalliser dans la benzine.

Propriétés. — L'acétanilide cristallise en tables rhombiques blanches ou en cristaux plats quand on l'a fait cristalliser au moyen de l'eau. Ils fondent à 112 degrés (Gerhardt).

Point d'ébullition : 295 degrés sous la pression de 755 millimètres (Williams).

Poids spécifique : 1,2105 à 4 degrés (Schröder).

1 partie se dissout dans 189 parties d'eau à 6 degrés (Städeler, Arendt). Cet amide est assez soluble dans l'éther et dans l'alcool. Traité par un alcali, il donne un acétate et de l'aniline. Cette transformation est à peine marquée, même à l'ébullition ; elle est complète avec la potasse en fusion.

Le chlore et le brome réagissent sur l'acétanilide en solution aqueuse froide, et donnent des produits mono et bi-substitués. La substitution a toujours lieu dans ces conditions dans le noyau benzénique, et les dérivés mono-substitués appartiennent à la parasérie.

L'acide nitrique froid et concentré agissant sur l'acétanilide, forme à la fois le *paranitroacétanilide*, $C^{16}H^8(AzO^4)AzO^2$, fusible à 207 degrés et l'*orthonitroacétanile*, fusible à 78 degrés.

La solution, dans un mélange d'acide sulfurique et nitrique, fournit le *dinitroacétanilide*, $C^{16}H^7(AzO^4)(AzO^4)AzO^2$, fusible à 120 degrés.

En passant à travers un tube chauffé au rouge clair, l'acétanilide se décompose en aniline, benzine, diphénylurée et acide cyanhydrique (Nietzki).

Chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique, il se décompose partiellement en acide acétique et éthényldiphénylamidine :

$$At\ldots\ CH^3.C(AzC^6H^5.AzH(C^6H^5).$$

Chauffé avec le chlorure de zinc à 250-270 degrés, il donne une base diacide, la *flavaniline*, $C^{32}H^{14}Az^2$; tandis que, chauffé avec le chlorure de soufre, il produit du dithioacétanilide et du trithioacétanilide :

$$Éq\ldots\ S^6(C^{12}H^4.AzH.C^4H^3O^2)^2.$$
$$At\ldots\ S^3(C^6H^4.AzH.C^2H^3O)^2.$$

Hofmann a indiqué ce qui se passe quand on chauffe l'acétanilide avec du

soufre ; il a constaté la production de gaz carbonique, hydrogène sulfuré, d'anhydride de l'oxalylamidothiophénol,

$$\text{At}\ldots \quad C^6H^4\left\langle{Az \atop S}\right\rangle C.C\left\langle{Az \atop S}\right\rangle C^6H^4,$$

et d'éthénylamidothiophénol (Hofmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1226).

Les produits de l'action à chaud de l'alcoolate de sodium sur l'acétanilide ont été déterminés par Seifert (Seifert, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 1356).

CONDITIONS DE LA FORMATION DE L'ACÉTANILIDE PAR RÉACTION DE L'ANILINE ET DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

La vitesse de réaction et la limite de réaction ont été étudiées par Menschutkin (*Jahr. für prakt. Chem.* [2], t. XXVI, p. 208).

En chauffant en tube scellé à 155 degrés, équivalents égaux d'aniline et d'acide acétique, la combinaison répond à 79,7 pour 100 du mélange ; au bout d'une heure, elle s'élève à 58,3 pour 100 ; au bout de douze heures, il a trouvé 78,10 pour 100.

A la température ordinaire, au bout de trois mois on arrive à une limite égale à 50 pour 100. La quantité limite d'acétanilide formé varie avec la température :

A 100 degrés on a..........	85,05	pour 100.
A 125 —	83,11	—
A 145 —	81,22	—
A 155 —	79,68	—

Les quantités relatives en présence exercent leur action :

Avec 2 molécules d'aniline on a...........	91,65	pour 100.
Avec 4 — —	96,17	—
Avec 8 — —	97,22	—

L'acide acétique étant en excès, on a :

Avec 2 molécules d'acide acétique.........	96,80	pour 100.
Avec 4 — —	99,80	—

La réaction à quantités équivalentes donne, au bout d'une heure, aux températures suivantes :

A 82 degrés		6,08	pour 100.
A 102	—	14,59	—
A 122	—	30,71	—
A 142	—	47,65	—
A 162	—	61,57	—
A 172	—	66,39	—
A 182°,5		68,87	—
A 212°,5		72,19	—

(Mentschutkin, *Jour. der russischen chem. Gesell.*, t. XVI, p. 358.)

Dans ces différentes réactions, la limite d'action peut être déplacée par la concentration de l'acide acétique employé, ou le temps nécessaire pour atteindre une limite déterminée doit varier. Ces questions ont été étudiées par Tobias (voy. Tobias, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 2868).

Combinaisons métalliques de l'acétanilide.

Dans l'acétanilide, l'hydrogène du groupement AzH peut être remplacé par un métal monovalent, ou un métal bivalent peut remplacer 2 H dans deux groupements AzH. Cette substitution donne les composés suivants :

SODIUM-ACÉTANILIDE.

$C^4H^3O^2.Az(C^{12}H^5)Na.$

Ce composé se forme par addition de sodium à une solution xylolique d'acétanilide (Bunge).

Le mode opératoire est le suivant, d'après Seifert :

On dissout 1 équivalent de sodium dans l'alcool absolu, on distille à moitié l'alcool, on ajoute au liquide restant 1 molécule d'acétanilide et on chauffe à 150-160 degrés (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 1358).

Le composé obtenu est pulvérulent, cristallin; il absorbe à froid l'acide carbonique, en donnant de l'acétylphénylcarbaminate de soude.

MERCURE-ACÉTANILIDE.

Éq... $[C^4H^3O^2.Az(C^{12}H^5)]^2Hg^2.$
At... $[C^2H^3O.Az(C^6H^5)]^2Hg.$

Cette combinaison mercurielle se forme quand on fond un mélange d'acétanilide et d'oxyde mercurique (Pfaff, Oppenheim).

Elle cristallise en petites aiguilles quand on l'obtient de la solution alcoolique.

Corps fusible en se décomposant à 215 degrés.

Sel d'acétanilide.

CHLORHYDRATE D'ACÉTANILIDE.

Éq... $(C^{16}H^{9}AzO^{2})^{2}HCl$.
At... $(C^{8}H^{9}AzO)^{2}HCl$.

L'acétanilide étant dissous dans l'acétone, ce chlorhydrate précipite si l'on dirige dans la liqueur acétonique un courant de gaz chlorhydrique (Nölting, Weingartner).

Propriétés. — Corps cristallisé en aiguilles, attirant l'humidité atmosphérique en se décomposant peu à peu en acide acétique et chlorhydrate d'aniline.

La chaleur décompose ce sel.

A 250 degrés, au bout d'une demi-heure, en tube scellé, il donne de l'acide acétique et du chlorhydrate d'éthényldiphénylamidine;

A 280 degrés, au bout de six heures, il donne de la flavaniline;

A 280-300 degrés, au bout de dix heures, il engendre des bases quinoliques, $C^{22}H^{11}Az$ et $C^{24}H^{13}Az$.

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE

Cette action a été étudiée par Wallach. La réaction est :

$$C^{2}H^{3}.C^{2}O^{2}.AzH(C^{12}H^{5}) + PCl^{5} = C^{2}H^{3}.C^{2}Cl^{2}.AzH(C^{12}H^{5}) + PO^{2}Cl^{3}.$$

Le produit obtenu est liquide, par refroidissement il abandonne à l'état solide le composé

$$C^{2}H^{3}.C^{2}Cl^{2}.AzH(C^{12}H^{5}),$$

qui se décompose assez vite à l'air humide. Il est très peu stable, car à la température ordinaire il perd déjà de l'acide chlorhydrique en donnant un résidu de chlorure d'acétanilide, c'est-à-dire de l'acétanilide dans lequel Cl remplace un oxhydryle. Ce composé est donc :

Éq... $C^{4}H^{3}Cl.AzC^{12}H^{5}$.
At... $CH^{3}.CCl : Az.C^{6}H^{5}$.

Avec l'eau, il donne immédiatement :

$$\text{At...}\ CH^{3}.CCl : Az.C^{6}H^{5} + H^{2}O = HCl + CH^{3}.CO.AzH.C^{6}H^{5},$$

qui avec l'aniline donne :

$$\text{At...}\ CH^{3}.CCl : Az.C^{6}H^{5} + C^{6}H^{5}AzH^{2} = \underbrace{CH^{3}.C(Az.C^{6}H^{5}).AzH(C^{6}H^{5})}_{\text{Éthényldiphénylamidine.}} + HCl.$$

Ce corps fond au-dessous de 50 degrés. Un peu au-dessus de son poids de fusion il fournit deux bases spéciales, $C^{32}H^{15}ClAz^2$ et $C^{32}H^{14}Az^2$ que nous ne décrirons pas (voy. Wallach, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXIV, p. 86, etc.).

ACÉTYLCHLORAMIDOBENZOL.

Éq... $C^{16}H^8ClAzO^2$.
At... $C^8H^8ClAzO = C^6H^5.AzH(C^2H^3O)$.

Composé obtenu en mélangeant une solution aqueuse d'acétanilide, un excès d'acide acétique, et enfin du chlorure de chaux (Bender).

Propriétés. — Au moyen d'un mélange d'eau et d'acide acétique on obtient ce composé en cristaux, fusibles à 91 degrés, à peine solubles dans l'eau froide.

Chauffé à 172 degrés, il se décompose en donnant du para-chloracétanilide; la chaleur en présence d'acide chlorhydrique ou, plus simplement, en présence d'alcool, agit de même; l'eau à la température de l'ébullition est sans action.

Avec une lessive de potasse il donne de l'acétanilide.

Chauffé avec de la para-nitro-aniline il donne, avec une réaction tumultueuse, de l'acétaniline et de la chloronitraniline.

NITROSOACÉTANILIDE.

Éq... $C^{16}H^8Az^2O^4$.
At... $C^8H^8Az^2O^2 = C^2H^3O.Az.C^6H^5.AzO$.

Corps obtenu en dirigeant de l'acide nitreux dans une solution alcoolique d'acétanilide (Fischer).

Propriétés. — Ce composé est très instable et est incristallisable. Il fond à 40-41 degrés et se décompose vers 46 degrés. Il est soluble dans l'alcool et l'acide acétique; l'addition d'eau le précipite de cette dernière dissolution; l'éther le dissout bien et par évaporation rapide l'abandonne en longues aiguilles.

L'hydrogène naissant, dégagé par le zinc et l'acide acétique ou même en mélange de zinc et d'alcool, régénère de l'acétanilide.

DIACÉTANILIDE.

Éq... $C^{20}H^{11}AzO^{4}$.
At... $C^{10}H^{11}AzO^{2} = (C^{2}H^{3}O)^{2}Az.C^{6}H^{5}$.

Ce diacétanilide résulte de l'action de la chaleur à 130-140 degrés sur l'essence de moutarde phénylique et l'acide acétique (Hofmann) :

$$C^{12}H^{5}.C^{2}AzS^{2} + 2C^{4}H^{4}O^{4} = (C^{4}H^{3}O^{2})^{2}.Az.C^{12}H^{5} + C^{2}O^{4} + H^{2}S^{2}.$$

Cristaux, fusibles à 111 degrés, non distillables sans décomposition. Quand on tente la distillation, on obtient de l'acétanilide.

Cet amide est peu stable, les alcalis le décomposent facilement en aniline et acide acétique.

ANILIDE DE L'ACIDE MONOCHLORACÉTIQUE.

CHLORACÉTANILIDE.

Éq... $C^{16}H^{8}ClAzO^{2}$.
At... $C^{8}H^{8}ClAzO = (C^{2}H^{2}ClO)AzH.C^{6}H^{5}$.

Formation. — 1° Faites réagir l'acide chloracétique, l'aniline et l'anhydride phosphorique (Cech).

2° Faites réagir l'aniline et le chlorure chloracétique (Tommasi).

Propriétés. — Amide cristallisant dans l'eau en fines aiguilles, fusibles à 134°,5 et facilement sublimables ; facilement solubles dans l'éther et l'acide acétique.

Par action du perchlorure de phosphore il donne un sel de formule $C^{32}H^{12}Cl^{2}Az^{2}HCl^{2}$ (Wallach, Kamenski, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXIV, p. 221).

Le *chloroplatinate* de ce corps,

$$(C^{32}H^{12}Cl^{2}Az^{2}.HCl)^{2}PCl^{4},$$

est en houppes jaune d'or.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{32}H^{12}Cl^{2}Az^{2}.HCl,$$

chauffé en tube scellé avec de l'ammoniaque alcoolique assez concentrée, donne de l'*anilide diglycollamidique* ou *diglycollamidanilide*.

DIGLYCOLLAMIDANILIDE.

Éq... $C^{32}H^{17}Az^{3}O^{4}$.

At... $C^{16}H^{17}Az^{3}O^{2} = \begin{matrix} CH^{2} - CO.AzH.C^{6}H^{5} \\ \rangle AzH \\ CH^{2} - CO.AzH.C^{6}H^{5}. \end{matrix}$

Le composé formé dans les conditions indiquées ci-dessus répond à cette formule d'après Meyer. Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles, fusibles à 140°,5.

Il est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'éther et l'alcool.

L'*azotate* cristallise bien ; les cristaux sont des aiguilles fusibles à 172 degrés à peu près.

D'après Tommasi, l'ammoniaque alcoolique agissant sur le chloracétanilide donne, à 50 degrés, un corps amorphe : $C^{16}H^{11}AzO^{6}$, qui, vers 65 degrés, se ramollit et fond seulement à 115 degrés.

Ce *composé*,

Éq... $C^{16}H^{11}AzO^{6}$,
At... $C^{8}H^{11}AzO^{3}$,

serait, d'après Tommasi :

At... $CH^{2}(OH).CO.AzH(C^{6}H^{5}) + H^{2}O$,

c'est-à-dire le *glycolanilide*.

L'eau est retenue énergiquement par ce composé, car elle ne se dégage pas encore à 100 degrés.

ANILIDE DE L'ACIDE DICHLORACÉTIQUE.

DICHLORACÉTANILIDE.

Éq... $C^{16}H^{7}Cl^{2}AzO^{2}$.
At... $C^{8}H^{7}Cl^{2}AzO = CHCl^{2}.CO.AzH.C^{6}H^{5}$.

Formation. — 1° On l'obtient en faisant réagir l'aniline et le cyanate de chloral cyanamide (Cech);

2° On fait réagir le chloral et l'aniline en présence de cyanure de potassium (Cech) ;

3° Au moyen de cyanure de chloral-acétyle : $C^{4}HCl^{3}O^{2}.C^{4}H^{3}O^{2}.C^{2}Az$ et de l'aniline (Pinner, Fuchs) ;

4° De l'acide dichloracétique, de l'aniline et de l'anhydride phosphorique (Cech);

5° En chauffant le dichloracétamide et l'aniline (Cech);

Propriétés. — Au moyen de l'eau, on l'obtient en houppes cristallines ; dans un mélange éthéro-alcoolique il se sépare en tables monocliniques.

Ces cristaux fondent à 117-118 degrés.

Ils sont solubles dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone.

L'eau froide ne les dissout pas ; bouillante, l'eau les dissout à peine. Les solutions alcalines, une lessive de soude par exemple, les dissolvent, et on peut précipiter le dichloracétanilide sans décomposition par addition d'un acide.

ANILIDE DE L'ACIDE TRICHLORACÉTIQUE.

TRICHLORACÉTANILIDE.

Éq... $C^{16}H^{6}Cl^{3}AzO^{2}$.
At... $C^{8}H^{6}Cl^{3}AzO = C^{2}Cl^{3}O.AzH.C^{6}H^{5}$.

On fait réagir l'aniline et le chlorure de trichloracétyle en solution éthérée (*Ber. der deut. chem, Gesell.*, t. III, p. 783).

Cristaux en houppes, obtenus au moyen de l'alcool.

Ils fondent à 94 degrés, sont insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone.

L'action, sur ce composé, du perchlorure de phosphore a été étudiée par Wallach et Kamenski (*Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXIV, p. 226).

AMIDES DES ANILINES CHLORÉES

DÉRIVÉS DE LA MONOCHLORANILINE.

ACÉTO-CHLORANILIDES.

Éq... $C^{16}H^{8}ClAzO^{2}$.
At... $C^{8}H^{8}ClAzO = C^{2}H^{3}O.AzH.C^{6}H^{4}Cl$.

1° *Dérivé ortho.* — Amide cristallisant dans l'acide acétique en aiguilles longues et assez larges, fusibles à 87-88 degrés (Beilstein, Kurbatou).

Corps plus soluble dans la benzine que le dérivé para.

2° *Dérivé méta.* — Il cristallise dans l'acide acétique coupé d'environ moitié d'eau. Cristaux fusibles à 72°,5.

Ces cristaux sont facilement solubles dans l'alcool, la benzine et le sulfure de carbone, mais ils sont difficilement solubles dans l'éther de pétrole.

Le *dérivé méthylé* qui se rattache à cet amide chloré résulte du remplacement de H dans le groupe AzH par le méthyle ; sa formule est :

At... $(C^2H^3O)Az.CH^3.C^6H^4Cl$.

Städel l'a obtenu par action de la diméthylméta-chloraniline sur le bromure d'acétyle (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 1948).

Il se présente en cristaux tabulaires, fusibles à 92°,5, très solubles dans la benzine.

3° *Dérivé para.* — On le fait cristalliser dans un mélange d'eau et d'acide acétique ; il est alors en gros cristaux aiguillés.

Cristaux fusibles à 172°,5, facilement solubles dans l'éther, l'alcool et le sulfure de carbone.

DÉRIVÉS DE LA DICHLORANILINE.

ACÉTODICHLORANILIDES.

Éq... $C^{16}H^7Cl^2AzO^2$.
At... $C^8H^7Cl^2AzO = (C^2H^3O)AzH.C^6H^3Cl$.

Ces composés ont été étudiés par Beilstein et Kurbatow (*Ann. der Chem. und Phar.*, t. CLXXXXVI, p. 215; t. CLXXXII, p. 95); Witt (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 1226) et Lehmann (*Jahres. für Chem.*, 1882, p. 369). Indiquons rapidement leurs principales propriétés.

1° *Orthodichloranilide.*

$AzH^2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3$.

Aiguilles fusibles à 156-157 degrés, peu solubles dans la benzine et l'acide acétique dilué, plus solubles dans l'alcool.

2° *Orthodichloranilide (dissymétrique).*

$AzH^2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4$.

Aiguilles fusibles à 120°,5, assez solubles dans l'acide acétique à 50 pour 100.

3° *Métadichloranilide.*

$AzH^2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 6$.

Aiguilles fusibles à 175 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique à 50 pour 100.

4° *Métadichloranilide* (*dissymétrique*).

$AzH^2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4.$

On dissout 1 partie d'acétanilide dans 4 parties d'acide acétique à 90 pour 100 et on y fait passer du chlore, en refroidissant, jusqu'à augmentation de poids de 1,05 partie (Beilstein, Kurbatow, Witt).

Rhomboèdres, ou prismes monocliniques d'après Lehmann (*Jahr. für Chem.*, 1882, p. 369), fusibles à 143 degrés.

L'addition de chlorure de chaux dans la liqueur acétique donnerait une huile de poids spécifique égal à 1,383, à 20 degrés, étudiée par Witt (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VIII, 1226).

5° *Métadichloranilide* (*symétrique*).

$AzH^2 : Cl , Cl = 1 : 3 : 5.$

Fusibles à 186-187 degrés.

6° *Paradichloranilide.*

$AzH^2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 5.$

De l'acide acétique à 50 pour 100 on le sépare en petites aiguilles, fusibles à 132 degrés, assez solubles dans l'alcool et très peu solubles dans la benzine froide.

DÉRIVÉS DE LA TRICHLORANILINE.

Éq... $C^{16}H^6Cl^3AzO^2$.
At... $C^8H^6Cl^3AzO = (C^2H^3O)AzH.C^6H^2Cl^3$.

1° *Dérivé*

$AzH^2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4.$

Aiguilles fusibles à 120-122 degrés, très solubles dans l'alcool et la benzine.

2° *Dérivé*

$AzH^2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 5.$

Aiguilles fusibles à 184-185 degrés, peu solubles dans la benzine et encore moins solubles dans un mélange d'acide acétique et d'eau à 50 pour 100.

3 *Dérivé symétrique.*

$AzH^2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6.$

Aiguilles fusibles à 204 degrés, très peu solubles dans l'éther, plus solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique à 50 pour 100.

TÊTRACHLORACÉTANILIDE.

Éq... $C^{16}H^5Cl^4AzO^2$.
At... $C^8H^5Cl^4AzO = (C^2H^3O)AzH.C^6HCl^4$.

$AzH^2 : Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4 : 6.$

Aiguilles fusibles à 173-174 degrés (Beilstein, Kurbatow, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXXVI, p. 237).

Corps facilement soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acide acétique à 50 pour 100.

Composé stable en présence d'acide sulfurique, car chauffé avec cet acide concentré il n'est point décomposé.

AMIDES DES ANILINES BROMÉES

ACÉTOBROMANILIDE.

Éq... $C^{16}H^8BrAzO^2$.
At... $C^8H^8BrAzO = (C^2H^3O)AzH.C^6H^4Br$.

1° *Dérivé ortho.*

Longues aiguilles fusibles à 99 degrés, solubles dans l'alcool en plus grande proportion que le dérivé para (Körner).

2° *Dérivé méta.*

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 87°,5, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

3° *Dérivé para.*

Il se forme simplement en traitant une solution acétique d'acétanilide par la quantité théorique de brome (Remmers).

On obtient un produit pur par cristallisation dans l'alcool.

Prismes monocliniques, fusibles à 165°,4 (Körner), 167-168 degrés (Hübner), assez solubles dans l'alcool et presque insolubles dans l'eau froide.

ACÉTODIBROMANILIDE.

Éq... $C^{16}H^7Br^2AzO^2$.
At... $C^8H^7Br^2AzO = (C^2H^3O)AzH.C^6H^3Br^2$.

$AzH^2 : Br : Br = 1 : 2 : 4$.

Ce méta-anilide est en longues aiguilles, ou en petits rhomboèdres, ou peut-être en cristaux monocliniques, fusibles à 146 degrés.

ACÉTOTRIBROMANILIDE.

Éq... $C^{16}H^6Br^3AzO^2$.
At... $C^8H^6Br^3AzO = (C^2H^3O)AzH\ C^6H^2Br^3$.

$AzH^2 : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6$.

On fait réagir la tribromaniline, dans laquelle les atomes de brome sont symétriques et le chlorure acétique (Remmers).

Par remplacement de H du groupe AzH par l'acétyle on a un *dérivé diacétylé :*

Éq... $C^{20}H^8Br^3AzO^4$.
At... $C^{10}H^8Br^3AzO^2 = \left.\begin{matrix}(C^2H^3O)\\(C^2H^3O)\end{matrix}\right\rangle Az.C^6H^2Br^3$.

Il résulte de l'action de l'anhydride acétique sur la tribromaniline symétrique.

Longues aiguilles ou rhomboèdres, fusibles à 123 degrés. Corps facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

AMIDES DES ANILINES IODÉES

On connaît un seul acétanilide dérivé de l'aniline iodée ; c'est l'acétopara-iodanilide.

ACÉTOPARA-IODANILIDE.

Éq... $C^{16}H^8IAzO^2$.
At... $C^8H^8IAzO = (C^2H^3O)AzH.C^6H^4I$.

Amide obtenu en faisant réagir une solution acétique d'acétanilide et le chlorure d'iode (Michael, Norton, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XI, p. 108).

Il cristallise dans l'eau en tables rhombiques, fusibles à 181°,5, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique.

AMIDES DES ANILINES NITRÉES

ACÉTONITRANILIDE.

Éq... $C^{16}H^8Az^2O^6$.
At... $C^8H^8Az^2O^3 = C^2H^3O.AzH.C^6H^4.AzO^2$.

1° *Acéto-orthonitranilide.*

Formation. — Il se produit quand on dissout de l'acétanilide dans l'acide azotique de densité $= 1,5$. En même temps se forme de l'acétopara-nitranilide.

Préparation. — A 1 partie d'acétanilide, on ajoute, en ayant soin de maintenir froid le mélange formé, 3 parties d'acide azotique de densité égale à 1,5. Le liquide résultant de cette réaction est additionné d'eau glacée, et on filtre pour séparer le para-nitranilide formé. Par agitation de la liqueur avec le chloroforme, ce dernier liquide s'empare de l'acéto-ortho-nitranilide (Grethen, Beilstein, Kurbatow).

Propriétés. — Cristaux plats, jaunes, fusibles à 78 degrés (Grethen), à 92-93 degrés (Hübner). Ils sont passablement solubles dans l'eau à la température ordinaire, surtout si la température s'élève à 20 ou 30 degrés. L'eau bouillante les dissout très facilement. Ils se dissolvent en toutes proportions dans le chloroforme et dans l'alcool absolu. Une solution très concentrée de potasse les dissout très facilement à froid, mais avec décomposition.

2° *Acéto-méta-nitroanilide.*

Cristaux jaune clair, fusibles à 141-143 degrés; insolubles dans la solution de potasse, même concentrée, qui paraît cependant les décomposer peu à peu.

Le *dérivé éthylé*, obtenu par substitution de l'éthyle à l'hydrogène du groupe AzH, soit:

At... $C^2H^3O.Az.C^2H^5.C^6H^4.AzO^2$,

résulte, d'après Nölting et Strecker, de l'action de l'anhydride acétique sur la méta-nitroéthylaniline. Il est en aiguilles jaune clair, fusibles à 88-89 degrés.

3° *Acéto-para-nitroanilide.*

On sait comment il se forme, les conditions de la formation ayant été indiquées à propos du dérivé ortho. Ajoutons que pour le préparer, à une solution

de 1 partie d'acétanilide dans 4 parties d'acide sulfurique monohydraté on ajoute de la glace et du chlorure de sodium, la solution étant déjà refroidie; puis peu à peu 0,59 partie d'acide azotique de densité = 1,5 à 1,478. On conserve quelque temps, on précipite par l'eau; enfin, on fait cristalliser dans l'eau (Nölting, Collin).

Propriétés. — Prismes rhombiques. Ils fondent à 207 degrés.

L'hydrogène naissant, en milieu acide, soit l'action de l'acide chlorhydrique sur l'étain, donne de l'acide acétique et de la para-phénylène-diamine (Hobrecker, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. V, p. 920). Si, au contraire, l'hydrogène provient de la réaction du fer sur l'acide acétique, on constate la formation d'acétophénylène-diamine. Les solutions aqueuses, concentrées, de potasse, dissolvent cet amide, mais le décomposent bien vite.

ACÉTODINITRANILIDES.

Éq... $C^{16}H^7Az^3O^{10}$.
At... $C^8H^7Az^3O^5 = C^2H^3O.AzH.C^6H^3(AzO^2)^2$.

1° *Dérivé méta.*

$AzH^2 : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 6$.

Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fusibles à 197 degrés (Salkowski, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 1695).

2° *Dérivé méta (dissymétrique).*

$AzH^2 : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4$.

On verse 10 parties d'acétanilide dans un mélange refroidi de 40 parties d'acide sulfurique concentré et de 50 parties d'acide azotique fumant (Rudnew). Ou encore on les verse dans un mélange de 60 parties d'acide sulfurique concentré et de 60 parties d'acide azotique fumant (Ladenburg).

Ce corps cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 120 degrés, insolubles dans l'eau froide et assez solubles dans l'alcool bouillant.

TRICHLORACÉTO-DINITRANILIDE.

Éq... $C^{16}H^4Cl^3Az^3O^{10}$.
At... $C^8H^4Cl^3Az^3O^5 = C^2Cl^3O.AzH.C^6H^3(AzO^2)^2$.

C'est l'amide résultant du traitement du trichloracétanilide par l'acide azotique concentré et bouillant (Tommasi, Meldola).

Il se sépare de sa solution en fines aiguilles jaunes, fusibles à 118 degrés. Ces cristaux sont solubles dans l'alcool, l'éther et la lessive de soude.

DÉRIVÉS DE LA CHLORONITRANILINE

ACÉTYL-CHLORONITRANILIDES.

Éq... $C^{16}H^7ClAz^2O^6$.
At... $C^8H^7ClAz^2O^3$.

On doit l'étude de ces amides à Beilstein et à Kurbatow (*Ann. der Chem. und Phar.*, t. CLXXXII, p, 98).

1° *Méta-nitro-orthochloranilide.*

$AzH^2 : Cl : AzO^2 = 1 : 2 : 5.$

Aiguilles fusibles à 153-154 degrés, peu solubles dans l'alcool.

2° *Para-nitro-ortho.*

$AzH^2 : Cl : AzO^2 = 1 : 2 : 4.$

Aiguilles fusibles à 139 degrés, peu solubles dans l'alcool.

3° *Ortho-nitro-méta.*

$AzH^2 : Cl : AzO^2 = 1 : 3 : 6.$

Aiguilles fusibles à 115 degrés, peu solubles dans l'alcool.

4° *Para-nitro-méta.*

$AzH^2 : Cl : AzO^2 = 1 : 3 : 4.$

Il cristallise dans la benzine en petites aiguilles jaune clair, fusibles à 141-142 degrés, assez peu solubles dans ce dissolvant.

DÉRIVÉS DE LA DICHLORONITRANILIDE

ACÉTYL-DICHLORONITRANILIDES.

Éq... $C^{16}H^6Cl^2Az^2O^6$.
At... $C^8H^6Cl^2Az^2O^3 = C^2H^3O.AzH.C^6H^2Cl^2(AzO^2)$.

Amides étudiés par Beilstein et Kurbatow (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXCVI, p.222), et par Witt (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VII, p. 1603; t. VIII, p. 144).

1° *Nitro-ortho-dichloranilide.*

$AzH^2 : AzO^2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4.$

Aiguilles, fusibles à 152-153 degrés, facilement solubles dans la benzine et dans l'alcool.

2° *Nitro-ortho-dichloranilide symétrique.*

$AzH^2 : AzO^2 : Cl : Cl = 1 : 6 : 4 : 3.$

Aiguilles blanc jaunâtre, fusibles à 123-124 degrés.

3° *Para-nitro-méta-dichloranilide.*

$AzH^2 : Cl : AzO^2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 6.$

Amide cristallisant en prismes dans l'alcool, ou en très grosses aiguilles fusibles à 210 degrés (Witt).

4° *Ortho-nitro-méta-dichloranilide* (*dissymétrique*).

$AzH^2 : Cl : Cl : AzO^2 = 1 : 2 : 4 : 6.$

On traite l'acéto-méta-dichloranilide dissymétrique par l'acide azotique de densité égale à 1,51 (Witt).

Aiguilles cristallines ou prismes petits, fusibles à 148 degrés.

5° *Ortho-nitro-méta-dichloranilide symétrique.*

$AzH^2 : AzO^2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 5.$

Cristaux plats, fusibles à 138-139 degrés, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans un mélange à parties égales d'acide acétique et d'eau.

6° *Para-nitro-métadichloranilide symétrique.*

$AzH^2 : Cl : AzO^2 : Cl = 1 : 3 : 4 : 5.$

Aiguilles jaunâtres, fusibles à 222 degrés, solubles dans l'alcool et le chloroforme.

7° *Nitro-para-dichloranilide.*

$AzH^2 : Cl : AzO^2 = 1 : 2 : 5 : 6.$

Amide fusible à 204-205 degrés.

8° *Nitro-para-dichloranilide symétrique.*

$AzH^2 : Cl : AzO^2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 5.$

Aiguilles jaunes, fusibles à 145-146 degrés, peu solubles dans l'acide acétique à 50 pour 100.

ACÉTODICHLORO-DINITRANILIDE.

Éq... $C^{16}H^5Cl^2Az^3O^{10}$.
At... $C^8H^5Cl^2Az^3O^5 = C^6HCl^2(AzO^2)^2.HAz.C^2H^3O$.

$AzH^2 : AzO^2 : Cl : Cl : AzO^2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$ (?).

Amide étudié par Beilstein et Kurbatow (*Ann. der Chem. und Phar.*, t. CXCVI, p. 227).

Il se forme en faisant réagir l'acéto-ortho-dichloranilide, fusible à 120°,5, sur l'acide azotique de densité égale à 1,52. En même temps prennent naissance deux acétodichloronitranilides isomères.

Corps fusible à 245-246 degrés, peu soluble dans l'acide acétique à 50 pour 100, plus soluble dans l'alcool.

ACÉTOTRICHLORONITRANILIDE.

Éq... $C^{16}H^5Cl^3Az^2O^6$.
At... $C^8H^5Cl^3Az^2O^3 = C^6HCl^3(AzO^2).AzH.C^2H^3O$.

$AzH^2.AzO^2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 6$ (?) $: 2 : 4 : 5.$

On nitre l'acéto-trichloranilide dissymétrique.

Aiguilles, fusibles à 193 degrés, peu solubles dans l'acide acétique à 50 pour 100, bien plus solubles dans la benzine à chaud.

DÉRIVÉS BROMÉS

ACÉTO-PARA-BROMO-ORTHO-NITRANILIDE.

Éq... $C^{16}H^7BrAz^2O^6$.
At... $C^8H^7BrAz^2O^3 = C^6H^3Br(AzO^2)AzH.C^2H^3O$.

$AzH^2 : AzO^2 : Br = 1 : 2 : 4.$

On nitre l'acéto-para-bromanilide (Hübner).

Aiguilles jaune-citron, fusibles à 104 degrés (H.), à 102 degrés (Remmers).

ACÉTO-DIBROMONITRANILIDE.

Éq... $C^{16}H^6Br^2Az^2O^6$.
At... $C^8H^6Br^2Az^2O^3 = C^6HBr^2(AzO^2)AzH.C^2H^3O$.

$AzH^2 : Br : Br : AzO^2 = 1 : 2 : 4 : 6$.

On nitre l'acéto-métadibromanilide, fusible à 146 degrés.

Fines aiguilles, jaunes, fusibles à 209 degrés, facilement solubles dans les lessives alcalines.

ACÉTO-TRIBROMONITRANILIDE.

$AzH^2 : Br : AzO^2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$.

On part de l'acéto-tribromanilide fusible à 252 degrés (Remmers, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VII, p. 351).

Aiguilles peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

DIACÉTO-TRIBROMONITRANILIDE.

Éq... $C^{20}H^7Br^3Az^2O^8$.
At... $C^{10}H^7Br^3Az^2O^4 = C^6HBr^3(AzO^2).Az(C^2H^3O)^2$.

Amide obtenu en nitrant le diacéto-tribromanilide (Remmers).

Sous l'influence d'une action prolongée à chaud des alcalis cet amide se transforme en acéto-tribromonitranilide.

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DE L'ACÉTANILIDE

MÉTHYLACÉTANILIDE.

Éq... $C^{18}H^{11}AzO^2$.
At... $C^9H^{11}AzO = C^6H^5.Az.CH^3.C^2H^3O$.

On fait réagir le sodium-acétanilide et l'éther méthyliodhydrique (Hepp).

Corps fusible à 101-102 degrés (Hepp), volatil à 245 degrés (Hofmann).

L'acide azotique étendu le transforme à chaud en ortho-para-dinitrométhylaniline.

Wallach a étudié l'action du perchlorure de phosphore sur cet amide (voy. *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXIV, p. 236).

MÉTHYLACÉTOPARABROMANILIDE.

Éq... $C^{18}H^{10}BrAzO^2$.
At... $C^9H^{10}BrAzO = C^6H^4Br.Az.CH^3.C^2H^3O$.

Pour l'obtenir, il convient de faire réagir l'anhydride acétique et la méthyl-para-bromaniline ou la méthyl-para-bromonitroso-aniline (Wurster, Scheibe).
Corps fusible à 99 degrés.

ÉTHYLACÉTANILIDE.

Éq... $C^{20}H^{13}AzO^2$.
At... $C^{10}H^{13}AzO = C^6H^5.Az.C^2H^5.C^2H^3O$.

Même préparation que le méthylacétylanilide, en partant de l'iodure d'éthyle.
Il cristallise dans l'éther qui le dissout, du reste, très facilement.
Ces cristaux fondent à 50 degrés (Nölting), à 54°,5 (Reinhardt, Städel).
Point d'ébullition : 248-250 degrés (R., S.), 255-257 degrés (N.).
De l'éthylacétanilide se rapproche un dérivé nitré, résultant de la substitution de AzO^4, en at. AzO^2, à H dans l'éthylacétanilide. La formule de constitution atomique du *para-éthylacétonitranilide* est :

$$C^6H^4(AzO^2).AzC^2H^5.C^2H^3O.$$

Pour obtenir ce composé, on introduit 1 partie d'éthylacétanilide dans 3 parties d'acide azotique bien refroidi.
On prend de l'acide de densité égale à 1,52. On conserve peu de temps ce mélange et on le précipite ensuite par addition d'eau.
Corps cristallisé en prismes, probablement monocliniques, courts et plats ; il se présente aussi en lamelles. Ces cristaux fondent à 117°,5, sont très solubles dans l'alcool et la benzine, peu solubles dans l'eau et dans l'éther, insolubles dans le sulfure de carbone et l'éther de pétrole.

PROPYLACÉTANILIDE.

Éq... $C^{22}H^{15}AzO^2$.
At... $C^{11}H^{15}AzO = C^6H^5.Az.C^3H^7.C^2H^3O$.

On fait réagir la propylaniline et l'anhydride acétique.
Il cristallise dans l'alcool en belles tables à 6 pans, fusibles à 56 degrés (Claus, Roques), à 46-48 degrés (Nölting).
Point d'ébullition : 262 degrés.
Amide insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool.

BUTYLACÉTANILIDE.

Éq... $C^{24}H^{17}AzO^2$.
At... $C^{12}H^{17}AzO = C^6H^5.Az.C^4H^9.C^2H^3O$.

1° *Dérivé du butyle normal.*

Liquide, bouillant à 273-274 degrés, sous la pression de 718 millimètres (Kahn).

2° *Dérivé de l'isobutyle.*

Liquide, bouillant à 266-268 degrés (Nölting).

ISOAMYLACÉTANILIDE.

Éq... $C^{26}H^{19}AzO^2$.
At... $C^{13}H^{19}AzO = C^6H^5.Az.C^5H^{11}.C^2H^3O$.

Liquide, bouillant à 278 degrés, sous la pression de 720 millimètres (Spady). Amide facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

PHÉNYLACÉTANILIDE.

Éq... $C^{28}H^{13}AzO^2$.
At... $C^{14}H^{13}AzO = (C^6H^5)^2Az.C^2H^3O$.

Syn. — *Diphénylacétamide.*

De même que dans les composés précédents, dérivés alcooliques de l'acétanilide, le mode de constitution était simple à concevoir, en supposant que at. $C^6H^5AzH.C^2H^3O$ devient $C^6H^5AzR.C^2H^3O$, de même on pourrait supposer, R étant quelconque, que $R = C^6H^5$, la formule devient alors $C^6H^5.AzC^6H^5.C^2H^3O$, c'est-à-dire qu'on tombe sur la formule du phénylacétanilide. Mais il est inutile de s'arrêter à ces conceptions, il suffit de considérer simplement la formule de la diphénylamine. En effet :

$$\text{Éq...}\ \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = (C^{12}H^5)^2Az.C^4H^3O^2.$$

$$\text{At...}\ \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az + C^2H^4O^2 - H^2O = (C^6H^5)^2Az' - (C^2H^3O)'.$$

Préparation. — On prépare le phénylacétanilide en faisant réagir la diphénylamine et l'anhydride acétique (Claus, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 2366).

Propriétés. — Amide cristallisable, mais sous différents aspects, selon les conditions dans lesquelles se formèrent les cristaux : dans l'éther, on a des cristaux bien développés ; dans l'alcool, ils affectent une forme de coin ; dans la ligroïne, ce sont de grands cristaux tabulaires.

Il fond à 99°,5 (Merz, Weith), à 101-102 degrés (Wallach), à 103 degrés (Claus). A plus haute température, ils se subliment sans décomposition ; l'eau les dissout passablement à l'ébullition.

Parmi les réactifs qu'on a fait agir sur le diphénylacétamide le perchlorure de phosphore doit être cité spécialement. Il a donné entre les mains de Claus et de Wallach des résultats intéressants (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 2367, 2613). Ces résultats sont les suivants :

A froid, le perchlorure de phosphore est sans action sur le diphénylacétamide. A chaud, il y a réaction.

1 molécule de perchlorure de phosphore est susceptible d'agir sur 2 molécules de diphénylacétamide, d'où production d'acide chlorhydrique. Le mélange résultant de la réaction est traité par le chloroforme, la solution chloroformique est agitée avec de l'eau. L'eau s'empare d'un acide qui renferme du phosphore, tandis que le chloroforme retient dissous un composé chloré huileux dont la formule est peut-être $(C^{12}H^5)^2Az.C^2Cl^2.C^2H^3$. Cette huile chlorée régénère du diphénylacétamide quand on la fait bouillir avec de l'eau.

Cette huile, avec l'ammoniaque alcoolique concentrée, au bout de quelque temps, abandonne des groupes d'*aiguilles disposées en étoiles*, dont la formule atomique est $C^{28}H^{30}Az^4O$.

Elles fondent à 186 degrés, sont très peu solubles dans l'éther et dans l'alcool froid ; l'alcool bouillant les dissout bien.

Chauffées à 100 degrés, elles donnent de la diphénylamine.

Les acides minéraux étendus en séparent de l'ammoniaque et forment la combinaison de formule atomique $C^{28}H^{28}Az^2O^3$, qui ne cristallise pas.

Cette combinaison est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les acides. L'acide chlorhydrique très concentré, par évaporation, la décompose en ammoniaque et diphénylamine.

Il a été dit que dans l'action du perchlorure de phosphore sur la diphénylacétamide, il se formait un acide phosphoré ; revenons à l'étude de cet acide.

ACIDE PHOSPHORÉ.

$$\text{Éq...}\ C^{28}H^{15}ClAzPO^6 + H^2O^2 \text{ ou } 2H^2O^2.$$
$$\text{At...}\ C^{14}H^{15}ClAzPO^3 + H^2O \text{ ou } 2H^2O.$$

$$\text{At...}\ C^{14}H^{15}ClAzPO^3 = (C^6H^5)^2Az.C^2H^3Cl.PO^3H^2.$$

On sait déjà comment se produit cet acide, mais il est préférable de chauffer au bain-marie pendant sept à huit heures 2 molécules de phosphore et 1 molé-

cule de diphénylacétamide. Le produit agité avec le chloroforme lui abandonne l'acide : le chloroforme est agité avec le double de son volume d'eau, et l'acide phosphoré cristallisera bien dans cette solution aqueuse.

Cet acide est insoluble dans l'éther, mais est soluble dans l'alcool. De ce dernier dissolvant il se sépare en prismes rhombiques et en tables monocliniques ; ces cristaux contiennent des quantités d'eau variables.

L'eau de cristallisation, soit H^2O^2, soit $2\,H^2O^2$, se dégage à 100 degrés ; si l'on chauffe à 150 degrés, l'acide abandonne encore 1 molécule d'eau et laisse un corps de la formule $C^{28}H^{13}ClAzPO^4$.

L'acide phosphoré $C^{28}H^{15}ClAzPO^6$ est bibasique.

ACÉTANILIDES SULFURÉS

THIACÉTANILIDE.

Éq... $C^{16}H^9AzS^2$.
At... $C^8H^9AzS = CH^3.CS.AzH(C^6H^5)$
$= CH^3.C(SH):Az(C^6H^5)$
$= C^2H^3S.AzH.C^6H^5$.

Syn. — *Thioacétanilide.*

Formation. — La seconde formule de constitution posée ci-dessus indique les relations qui doivent exister ou qui peuvent exister entre le thiacétanilide et le chlorure d'acétanilide.

Le chlorure d'acétanilide, qui peut être regardé comme résultant de la combinaison de 1 molécule d'acétanilide et de 1 molécule d'acide chlorhydrique, avec élimination de 1 molécule d'eau, est représenté en atomes par $CH^3.CCl:Az.C^6H^5$.

Or le thiacétanilide se forme dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure d'acétanilide (Leo).

Il se forme encore quand on chauffe l'acétanilide avec du sulfure de phosphore (Hofmann).

Préparation. — On triture 54 grammes d'acétanilide avec 33 grammes de persulfure de phosphore ; on chauffe le mélange au bain-marie pendant un quart d'heure environ ; lorsqu'il est fondu, on ajoute, par petites quantités, 250 centimètres cubes d'alcool froid, on filtre, on sursature le liquide filtré par de la soude, on ajoute 4 volumes d'eau et on abandonne le tout. L'éthényldiphénylamidine précipite accompagnée d'acétanilide. On filtre, et au liquide filtré on ajoute peu à peu et avec prudence de l'acide sulfurique, jusqu'à production d'un trouble ; alors on précipite le thioacétanilide au moyen du gaz carbonique. Le précipité séparé est mis en dissolution dans de la soude et précipité de nouveau au moyen du gaz carbonique (Jacobsen, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 1071).

Propriétés. — Amide cristallisant dans l'eau en aiguilles fusibles à 57 degrés, et présentant des propriétés acides faibles, car un métal, le sodium, par exemple, peut remplacer 1 H. Les radicaux alcooliques peuvent, du reste, se substituer aussi à l'hydrogène, absolument comme dans le cas des dérivés de l'acétanilide. Il se dissout dans les solutions alcalines et est précipité par les acides.

Avec l'alcoolate de sodium, il donne un composé représenté par la combinaison de 1 molécule de thiacétanilide et 1 molécule d'alcoolate de sodium.

L'éther chloracétique agit avec violence sur une solution alcoolique de ce corps complexe, véritable sel de sodium, et il y a formation d'éthényldiphénylamidine (Wallach). L'éthényldiphénylamidine est, du reste, un des dérivés réguliers de cet amide sulfuré, car cette même amidine se forme quand on tente de distiller le thiacétanilide.

Le prussiate rouge en solution alcaline l'oxyde en donnant de l'éthénylamidodithiophénol.

Dérivés alcooliques du thioacétanilide.

Dans la formule du thioacétanilide, on peut supposer facilement 1 H remplaçable par un radical alcoolique quelconque, méthyle, éthyle, propyle, etc..., ce radical étant monovalent.

Il existe, en effet, une série d'anilides sulfurés répondant à cette formule. Mais on a écrit en atomes : *thioacétanilide* $=C^8H^9AzS$ qu'on peut supposer être :

1° $=CH^3.CS.AzH.C^6H^5$ ou $C^2H^3S.AzHC^6H^5$.
2° $=CH^3.C(SH):Az.C^6H^5$.

Or, si les deux formules existent, si, en réalité, on a deux thioacétanilides, le remplacement de H par un radical alcoolique monovalent R pourra hypothétiquement être considéré comme s'étant effectué soit dans la formule 1°, soit dans la formule 2° ; il pourra être réalisable soit dans l'une, soit dans l'autre, soit enfin dans les formules 1° et 2°.

Quant à l'hypothèse d'une substitution dans le groupe atomique C^6H^5, nous ne nous y arrêtons pas; on sait, en effet, qu'une telle combinaison serait non plus un anilide, mais l'amide d'un carbure autre que la benzine.

Prenons un exemple. Supposons dans le thioacétanilide H remplacé par le méthyle et écrivons en formules atomiques, ces dernières se prêtant mieux à la représentation graphique des hypothèses. On aurait théoriquement :

1° $\underbrace{CH^3.CS.AzH.C^6H^5 \text{ ou } C^2H^3S.AzH.C^6H^5.}_{\text{Thioacétanilide.}}$

2° $\underbrace{CH^3.C(SH):Az.C^6H^5.}_{\text{Thioacétanilide.}}$

D'où le dérivé de 1° sera (α) :

$$CH^3.CS.AzR.C^6H^5 \text{ ou } C^2H^3S.AzR.C^6H^5;$$

d'où le dérivé de 2° sera (β) :

$$CH^3.C(SR) : Az\ C^6H^5.$$

On connaît, en effet, et ceci confirme les hypothèses qui viennent d'être faites, deux dérivés méthylés :

$CH^3.CS.AzCH^3.C^6H^5$ est dit *dérivé méthylé normal;*

$CH^3.C(SCH^3):Az.C^6H^5$ est dit *dérivé isométhylé*, ou plus exactement dérivé méthylé-isothioacétique.

Conditions de formation des deux isomères α et β, et caractéristiques de ces isomères.

1° Le *dérivé méthylé normal* s'obtient par action du persulfure de phosphore sur un anilide de la formule $C^2H^3O.AzR.C^6H^5$. Ici $R = CH^3$.

2° Le *dérivé iso* s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur l'éther thioacétique et un sel d'aniline.

Il importe de remarquer que les dérivés normaux ont un point d'ébullition plus élevé que les dérivés iso.

Ces considérations exposées, passons maintenant à la description rapide des composés les plus importants qui rentrent dans l'une ou l'autre de ces deux formules générales.

MÉTHYLTHIACÉTANILIDE.

Éq... $C^{18}H^{11}AzS^2$.
At... $C^9H^{11}AzS = CH^3.CS.Az(CH^3)C^6H^5$.

On fait réagir le méthylacétanilide et le sulfure de phosphore (Wallach).

Amide cristallisant dans le chloroforme en tables monocliniques, fusibles à 58-59 degrés, bouillant en se décomposant faiblement à 290 degrés, insolubles dans l'eau et dans les alcalis, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

MÉTHYL-ISOTHIOACÉTANILIDE.

Éq... $C^{18}H^{11}AzS^2$.
At... $C^9H^{11}AzS = CH^3.C(SCH^3) : Az.C^6H^5$.

Amide obtenu avec le sodium-thioacétanilide, l'éthylate de sodium et l'éther méthyliodhydrique (Wallach, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1595).

Point d'ébullition : 244-245 degrés.

L'iodure de méthyle, à 100 degrés, le décompose en éther méthylthioacétique et en iodhydrate de méthylamine.

ÉTHYL-ISOTHIOACÉTANILIDE.

Éq... $C^{20}H^{13}AzS^2$.
At... $C^{10}H^{13}AzS = CH^3.C(SC^2H^5) : Az.C^6H^5$.

Préparation. — On le prépare en faisant réagir le thioacétanilide, 1 molécule d'éthylate de sodium et 1 molécule de bromure d'éthyle (Wallach). On chasse l'alcool et on distille avec de l'eau le restant.

Propriétés. — Liquide, bouillant à 255-257 degrés, plus dense que l'eau; insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé avec 1 molécule d'acide chlorhydrique étendu, cet amide se décompose en donnant de l'éther éthylthiacétique et du chlorhydrate d'aniline. Mais, par action à froid du gaz chlorhydrique sur une solution éthérée de l'amide, on constate la formation d'un chlorhydrate qui donne un sel double avec le chlorure platinique. L'amide se conduit comme monoacide, c'est-à-dire se combine à 1 seule molécule de HCl.

Les produits de décomposition les plus importants de l'éthylthioacétanilide sont, quand on chauffe le chlorhydrate de l'amide sec, du chlorure d'éthyle et de l'éthényldiphénylamidine.

Quand on le chauffe avec l'acide oxalique, on a la même base.

Si on laisse en contact à froid pendant quelque temps l'amide et de l'aniline, ou si on le chauffe avec du chlorhydrate d'aniline sec, on constate la formation de mercaptan et d'éthényldiphénylamidine.

THIACÉTODIPHÉNYLAMIDE.

Éq... $C^{28}H^{13}AzS^2$.
At... $C^{14}H^{13}AzS = CH^3.CS.Az(C^6H^5)^2$.

Amide résultant de l'action à 100 degrés du sulfure de carbone sur l'éthénylisodiphénylamidine (Bernthsen). Cristaux plats et petits, fusibles à 110°,5-111 degrés, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, plus solubles encore dans l'éther et dans la benzine.

DÉRIVÉS PROPYLIQUES.

Propyl-isothiacétanilide. — Liquide bouillant à 270-273 degrés (Wallach, Bleibtreu).

Isopropyl-thiacétanilide. — Liquide (Wallach, Bleibtreu, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 1061).

ISOBUTYL-ISOTHIACÉTANILIDE.

Éq... $C^{24}H^{17}AzS^2$.
At... $CH^3.C(S.C^4H^9) : Az.C^6H^5$.

Liquide, non volatil sans décomposition (Wallach, Bleibtreu).

ALLYL-ISOTHIOACÉTANILIDE.

Éq... $C^{22}H^{13}AzS^2$.
At... $CH^3.C(S.C^3H^5) : Az.C^6H^5$.

Liquide, bouillant et se décomposant au-dessus de 260 degrés (Wallach, Bleibtreu).

DITHIOACÉTANILIDE.

Éq... $C^{32}H^{16}Az^2O^4S^4$.
At... $(C^6H^4.AzH.C^2H^3O)^2S^2$.

Cet amide complexe se rattache au p-diamidophényldisulfide (Schmidt, *Ber.*, t. XI, p. 1171). Il cristallise dans l'acide acétique en lamelles confuses, fusibles à 215-217 degrés. Les seuls dissolvants de ce corps sont l'acide acétique cristallisable et l'alcool bouillant.

TRITHIOACÉTANILIDE.

Éq... $C^{32}H^{16}Az^2O^4S^6$.
At... $(C^6H^4.AzH.C^2H^3O)^2S^3$.

Ce composé a été préparé par Schmidt. De sa dissolution acétique il se sépare en petites lamelles fusibles à 213-214 degrés. Il est soluble dans les mêmes dissolvants que l'amide sulfuré précédent. Les acides sulfurique et chlorhydrique à chaud le décomposent peu à peu. La base libre formée, la *trithioaniline*, paraît être un corps résineux.

ANILIDES PROPIONIQUES.

PROPIOANILIDE.

Éq... $C^{18}H^{11}AzO^2$.
At... $C^9H^{11}AzO = C^3H^5O.C^6H^5.AzH$.

SYN. — *Propionoanilide.*

Le propionoanilide se prépare conformément aux procédés généraux.

Il se présente en cristaux plats, fusibles à 92 degrés (Sestini), à 105 degrés (Kelbe).

0,42 partie se dissout à 24 degrés dans 100 parties d'eau. Il est bien plus soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le dérivé nitré, par substitution de AzO^4 à H dans le groupement $C^{12}H^5$, dérivé nommé *propio-ortho-nitranilide :*

Éq... $C^{18}H^{10}Az^2O^6$,
At... $C^9H^{10}Az^2O^3 = C^3H^5O.C^6H^4(AzO^2)AzH$,

résulte de l'action de l'ortho-nitraniline sur le chlorure propionique. Il est en beaux cristaux jaune-citron, fusibles à 63 degrés.

Norton et Allen ont préparé un dérivé alcoolique du propionoanilide, le dérivé méthylé suivant :

MÉTHYLPROPIONOANILIDE.

Éq... $C^{20}H^{13}AzO^2$.
At... $C^{10}H^{13}AzO = C^3H^5O.C^6H^5Az.CH^3$.

On fait réagir le sodium-propionoanilide sur l'iodure de méthyle (Norton, Allen).

Amide fusible à 58°,5.

Chauffé avec l'acide azotique de densité 1,029, il donne de l'o-p-dinitro-méthylaniline.

ANILIDES BUTYRIQUES.

BUTYRANILIDE.

Éq... $C^{20}H^{13}AzO^2$.

$$\text{At...}\ C^{10}H^{13}AzO = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^4H^7O \\ H \end{matrix}\right\} Az = C^4H^7O.C^6H^5.AzH.$$

Formation. — Le butyranilide se forme par la réaction :

1° De l'aniline sur l'anhydride butyrique ;

2° De l'aniline sur le chlorure butyrique.

Préparation. — Après application d'une des réactions indiquées, le mélange qui s'échauffe primitivement se concrète en refroidissant. Par addition d'eau aiguisée d'acide, on enlève l'excès d'aniline, et le butyranilide se sépare en une couche huileuse qui finit par se solidifier, surtout quand on l'agite. On fait cristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — Lames cristallines nacrées, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

Ce corps fond à 90 degrés et distille plus haut sans décomposition.

Chauffé avec la potasse fondante, il dégage de l'aniline.

ISOBUTYRANILIDE.

L'isobutyranilide cristallise dans l'eau en prismes, fusibles à 102°,5 (Norton, *Ann. chem. Jour.*, t. VII, p. 117).

Amide soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

L'*isobutyr-para-bromanilide*, $C^{12}H^4Br.AzH.C^8H^7O^2$, se produit quand on dirige des vapeurs de brome dans une solution aqueuse d'isobutyranilide.

Le corps obtenu est facilement soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en aiguilles cristallines, fusibles à 128 degrés. A 125 degrés, l'acide chlorhydrique en sépare de la para-bromaniline.

ANILIDES VALÉRIQUES.

VALÉRIANILIDE.

Éq... $C^{22}H^{15}AzO^2$.
At... $C^{11}H^{15}AzO = C^5H^9O.C^6H^5.AzH$.

Syn. — *Isovalérianilide, Phénylvaléramide.*

Formation. — Le vanérianilide ou phénylvaléramide s'obtient en mettant l'acide valérique anhydre en contact avec l'aniline (Chiozza).

Préparation. — Le mélange des deux corps s'échauffe considérablement, et au bout de quelque temps se prend en une masse de beaux cristaux de valérianilide. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau bouillante, qui les fond en gouttelettes huileuses. On les purifie par cristallisation dans l'alcool étendu.

Ils constituent alors de fines aiguilles ou de grandes lames allongées très brillantes.

Parfois le valérianilide se sépare de sa solution hydro-alcoolique en gouttelettes huileuses, qui restent liquides pendant des heures, malgré le refroidissement de la liqueur ; mais il suffit d'agiter légèrement le vase pour que tout se prenne en fins cristaux aiguillés.

Propriétés. — Le valérianilide fond à 115 degrés, distille sans décomposiion au-dessus de 220 degrés, est facilement soluble dans l'alcool et l'éther. La potasse, même en solution concentrée et bouillante, l'attaque à peine; on n'obtient un dégagement marqué d'aniline qu'avec la potasse fondante.

L'anilide de l'acide isobutylformique synthétique fond à 100 degrés (Schmidt, Sachtleben).

ANILIDE CAPROIQUE.

CAPRONANILIDE.

Éq... $C^{24}H^{17}AzO^{2}$.
At... $C^{12}H^{17}AzO = C^{6}H^{11}O.C^{6}H^{5}AzH$.

Syn. — *Anilide caproïque ou hexylique.*

Amide étudié par Kelbe (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 1200), crisallisant dans la ligroïne en aiguilles brillantes, fusibles à 95 degrés, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther.

ANILIDE CAPRYLIQUE.

CAPRYLANILIDE.

Eq... $C^{28}H^{21}AzO^{2}$.
At... $C^{14}H^{21}AzO = C^{8}H^{15}O.C^{6}H^{5}.AzH$.

Syn. — *Anilide caprylique ou octylique, Phénylcaprylamide.*

Cet anilide est constitué probablement par la matière huileuse qui se forme quand on fait réagir l'acide caprylique anhydre et l'aniline. Cette réaction a été effectuée par Chiozza.

ANILIDE MYRISTIQUE.

MYRISTINANILIDE.

Éq... $C^{40}H^{33}AzO^{2}$.
At... $C^{20}H^{33}AzO = C^{14}H^{27}O.C^{6}H^{5}.AzH$.

Syn. — *Anilide myristique ou tétradécylique.*

Pour l'obtenir, on chauffe pendant plusieurs jours l'acide myristique et l'aniline (Masing, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCII, p. 174).

Longues aiguilles fines, fusibles à 84 degrés.

Amide très soluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine.

ANILIDE STÉARIQUE.

STÉARINANILIDE.

Le stéaranilide ou phényl-stéaramide s'obtient en distillant à 230 degrés de l'acide stéarique avec un excès d'aniline. Il se dégage de l'eau et l'acide se transforme en totalité en stéaranilide cristallisable dans l'alcool.

Les cristaux sont de fines aiguilles blanches, fusibles à 93°,6, qui se forment en liqueur alcoolique (Pébal).

ANILIDES D'ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-2}O^4$.

On connaît l'anilide de l'acide angélique $C^{10}H^8O^4$.

ANILIDE ANGÉLIQUE.

Éq... $C^{22}H^{13}AzO^2$.
At... $C^{11}H^{13}AzO = C^5H^7O.AzH(C^6H^5)$.

Le phénylangélamide paraît se produire dans la réaction de l'acide angélique anhydre sur l'aniline. Il cristallise en aiguilles brillantes, fusibles dans l'eau bouillante.

ANILIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-4}O^4$.

On connaît l'anilide de l'acide sorbique $C^{12}H^8O^4$.

Le *sorbanilide* ou phénylsorbamide est une huile qui, au bout de quelque temps, finit par cristalliser.

Il se forme par action de l'aniline sur le chlorure de sorbyle (Hofmann).

AMIDES D'ACIDES ANILIDIQUES DÉRIVANT DES ACIDES PRÉCÉDENTS

Les acides anilidiques sont des acides dans lesquels H est remplacé par $C^{12}H^5.AzH$. Il faut remarquer que l'H remplacé n'est pas l'H acide.

AMIDES DE L'ACIDE ANILIDOACÉTIQUE.

AMIDE.

Éq... $C^{16}H^{10}Az^2O^2$.
At... $C^8H^{10}Az^2O = AzH(C^6H^5).CH^2.COAzH^2$.

Formation. — On fond du chloracétamide et de l'aniline, à poids moléculaires égaux (Meyer, *Ber.*, t. VIII, p. 1157).

Propriétés. — Aiguilles microscopiques, fusibles à 133 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante.

ANILIDE.

Éq... $C^{28}H^{14}Az^2O^2$.
At... $C^{14}H^{14}Az^2O = AzH(C^6H^5)CH^2.CO.AzH(C^6H^5)$.

Formation. — On chauffe à 130-140 degrés de l'éther chloracétique, 1 molécule, avec 4 molécules d'aniline et de l'eau (Wilm, Wischin, *Zeitsch. für Chem.*, 1868, p. 74; Meyer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 1156).

Propriétés. — Fines aiguilles, fusibles à 110-111 degrés, très peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante, l'éther et l'alcool.

NITRILE.

Éq... $C^{16}H^8Az^2$.
At... $C^8H^8Az^2 = AzH(C^6H^5).CH^2.CAz$.

Formation. — On chauffe un mélange d'éther, de chloracétonitrile, 1 molécule, et d'aniline, 2 molécules, à 80-90 degrés (Engler, *Ber.*, t. VI, p. 1004).

Propriétés. — Ce nitrile présente l'aspect d'une huile jaune et épaisse, insoluble dans l'eau et dans les liqueurs acides étendues, soluble dans les solutions acides concentrées, l'alcool et l'éther. Ce nitrile, en tant que composé incomplet, se combine aux acides, pour donner des sels ordinairement peu stables.
Les sulfate, azotate et oxalate ne cristallisent pas; le chlorhydrate cristallise, mais en présence de beaucoup d'eau il se dissocie.
Nous avons été conduits déjà à rapprocher les amides glycolliques des acides acétiques ; nous ferons de même ici.

GLYCOL-P-BROMOPHÉNYLAMINE.

Éq... $C^{16}H^{8}BrAzO^{4}$.
At... $C^{8}H^{8}BrAzO^{2} = CH^{2}[AzH(C^{6}H^{4})].CO^{2}H$.

A cet acide alcali aromatique se rattache le p-bromanilide suivant.

P-BROMANILIDE.

Éq... $C^{28}H^{12}Br^{2}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{14}H^{12}Br^{2}Az^{2}O^{2} = CH^{2}[AzH(C^{6}H^{4}Br)].CO.AzH(C^{6}H^{4}Br)$.

Formation. — Ce p-bromanilide résulte : 1° de l'action à l'ébullition d'un mélange d'acide chloracétique et d'un excès de p-bromaniline;
2° Ou encore de la réaction d'une solution éthérée de p-bromaniline, 4 molécules, sur le chlorure chloroacétique (Dennstedt, *Ber.*, t. XIII, p. 236).

Propriétés. — Cristaux microscopiques, fusibles à 161 degrés, sublimables déjà à 145 degrés, solubles dans l'alcool et l'éther.

AMIDE.

Éq... $C^{4}H^{2}O^{2}[Az(C^{14}H^{8})].AzH^{2}$.
At... $CH^{2}[Az(CH^{3}.C^{6}H^{5})]CO.AzH^{2}$.

Formation. — Cet amide de l'acide $C^{4}H^{3}O^{4}[Az(C^{14}H^{8})]$, lequel dérive, non de l'aniline, mais de la ditoluidine, se forme quand on fond un mélange de chloracétamide et de méthylaniline (Silberstein, *Ber.*, t. XVII, p. 2663). Il se forme aussi par action de la chaleur sur la combinaison chlorométhylée suivante :

At... $CH^{2}[Az(CH^{3},C^{6}H^{5})]CO.AzH^{2}$ (Az lié à $CH^{3}Cl$)

$CH^{2}[Az(CH^{3}.C^{6}H^{5})]CO,AzH^{2}$ (Az lié à $CH^{3}Cl$) $= CH^{3}Cl + CH^{2}[Az(CH^{3}.C^{6}H^{5})]CO.AzH^{2}$.

Propriétés. — Cristaux plats ou prismatiques, blanc soyeux, fusibles à 163 degrés, sublimables, assez solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Ils donnent, à la distillation, de la diméthylaniline et de l'ammoniaque, et régénèrent leurs éléments constituants sous l'influence à chaud des alcalis hydratés ; on a de l'ammoniaque et de la méthylphénylglycolamine.

AMIDES DE L'ACIDE α-ANILIDOPROPIONIQUE.

L'acide anilidopropionique,

Éq... $C^{18}H^{11}AzO^{4}$,
At... $C^{9}H^{11}AzO^{2} = CH^{3}.CH(AzH.C^{6}H^{5})COOH$,

donne un AMIDE :

Éq... $C^{18}H^{10}AzO^{2}.AzH^{2}$.
At... $CH^{3}.CH(AzH.C^{6}H^{5})COAzH^{2}$.

Cet amide se forme quand on abandonne à froid, pendant quelque temps, la solution sulfurique du nitrile, puis qu'on ajoute de l'eau et qu'on neutralise par l'ammoniaque (Tiemann, Stephan, *Ber.*, t. XV, p. 2036).

Propriétés. — Il cristallise dans l'alcool en lamelles, fusibles à 140-141 degrés. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. Les alcalis et les acides agissent sur lui conformément à la réaction générale.

Le NITRILE,

Éq... $C^{18}H^{10}Az^{2}$,
At... $CH^{3}.CH(AzH.C^{6}H^{5})CAz$,

résulte de l'action de la chaleur à 100 degrés sur un mélange d'aldéhyde cyanhydrique et d'aniline (Tiemann, Stephan). Il est en cristaux fusibles à 92 degrés. C'est une base faible.

AMIDES DES ACIDES ANILIDOBUTYRIQUES.

De l'acide β-*anilidobutyrique* dérive l'ANILIDE :

At... $CH^{3}.CH(AzH.C^{6}H^{5}).CH^{3}.CO.AzH(C^{6}H^{5})$.

Il donne un chlorhydrate, fusible à 206-207 degrés (Balbiano, *Ber.*, t. XIII, p. 312).

De l'*acide α-anilido-isobutyrique* dérive un ANILIDE qui se prépare avec le nitrile, comme on prépare l'amide anilidopropionique (Tiemann). Il est en aiguilles, fusibles à 137 degrés.

Le NITRILE,

At... $(CH^{3})^{2}C(AzH.C^{6}H^{5}).CAz$,

s'obtient en chauffant à 100 degrés 1 molécule d'aniline avec 3 molécules d'acé-

tone cyanhydrique, résultant de la réaction de l'acide chlorhydrique sur une solution éthérée, concentrée, d'acétone et de cyanure de potassium (Tiemann).

Il cristallise dans un mélange d'alcool et d'eau en longs prismes brillants, fusibles à 93-94 degrés.

Ce nitrile est stable, car il n'est point décomposé par l'acide chlorhydrique à froid. Il présente, avec les acides et les alcalis concentrés, les réactions générales des nitriles.

ANILIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-2}O^{8}$.

ANILIDES DE L'ACIDE OXALIQUE.

On peut concevoir : 1° un amide dérivant de l'oxalate acide d'aniline ;

2° Un amide dérivant de l'oxalate neutre d'aniline ;

3° Un amide dérivant d'un oxalate neutre à 1 équivalent d'aniline et à 1 équivalent d'ammoniaque ;

4° Des amides répondant à un degré de déshydratation plus marqué ;

5° Les dérivés de ces alcalamides.

Le nombre des anilides oxaliques et des corps qui s'y rattachent doit donc être considérable, que ces corps soient connus ou non, et il doit en être de même pour les autres acides de même formule générale.

ACIDE OXANILIQUE.

Éq... $C^{16}H^{7}AzO^{6} + H^{2}O^{2}$.
At... $C^{8}H^{7}AzO^{3} + H^{2}O = AzH.C^{6}H^{5}.C^{2}O^{2}.OH + H^{2}O$.

SYN. — *Acide phényloxamique.*

Cet anilide acide a été découvert par Laurent et Gerhardt en 1848.

Formation. — On fait agir la chaleur sur un mélange d'aniline et d'acide oxalique en excès.

Préparation. — Le mélange d'aniline et d'acide oxalique en excès est chauffé fortement pendant huit à dix minutes; on reprend par l'eau bouillante, on sépare par le filtre l'oxanilide insoluble, et la dissolution dépose, par refroidissement, des cristaux confus d'oxanilate d'aniline impure. L'eau mère retient l'excès d'acide oxalique, un peu d'acide oxanilique, de bioxanilate d'aniline et de formonitrile.

Le premier dépôt d'oxanilate d'aniline est coloré en brun et conserve cette teinte même après deux ou trois cristallisations. On le fait bouillir avec de l'eau de baryte, on laisse refroidir, on lave à l'eau froide l'oxanilate de baryte, et on le décompose par une quantité équivalente d'acide sulfurique étendu d'eau. Il importe de ne point employer trop d'acide.

La liqueur filtrée dépose, par la concentration, de belles lames d'acide oxanilique.

On peut aussi dissoudre les premiers cristaux dans l'ammoniaque et précipiter à froid par le chlorure de baryum. On traite le précipité d'oxanilate de baryte comme précédemment.

On peut remplacer le chlorure de baryum par le chlorure de calcium, mais, l'oxanilate de chaux étant assez soluble, il faut porter la liqueur à l'ébullition, filtrer s'il y a lieu, et abandonner à cristallisation.

Enfin, on peut faire bouillir l'oxanilate d'aniline impur avec un excès de chaux, filtrer, saturer par l'acide sulfurique, et agiter avec de l'éther, qui dissout l'acide oxanilique (Claus).

Propriétés. — C'est un corps peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et soluble dans l'éther.

Il affecte la forme de belles lames cristallines dont les solutions rougissent le tournesol.

L'eau bouillante ne l'altère pas; la potasse aqueuse et concentrée le décompose peu à peu à l'ébullition et en dégage de l'aniline; l'ammoniaque est sans action.

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le décomposent à l'ébullition; par la concentration, il se sépare des cristaux d'acide oxalique, et le liquide contient en même temps un sel d'aniline.

Les vapeurs nitreuses, traversant sa solution alcoolique, donnent de l'azote, du phénol et de l'acide oxalique (Claus).

Soumis à une température élevée, l'acide oxanilique se dédouble en eau, oxyde de carbone, gaz carbonique et oxanilide :

$$\underbrace{2C^{16}H^7AzO^6}_{\text{Acide oxanilique.}} = H^2O^2 + C^2O^2 + C^2O^4 + \underbrace{C^{28}H^{12}Az^2O^4}_{\text{Oxanilide.}}.$$

L'acide oxanilique est, comme l'indique la théorie, un acide monobasique. Il donne des sels, isomères avec les isatates, mais non colorés, et qui, avec la potasse fondante, dégagent de l'aniline.

Oxanilates.

Ces sels ont été étudiés surtout par Laurent et Gerhardt.

Oxanilates d'ammoniaque.

Oxanilate neutre, $C^{16}H^7AzO^6.AzH^3$. — Paillettes ou lames qui ressemblent beaucoup à l'acide, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante.

Oxanilate acide, $(C^{16}H^7AzO^6)^2.AzH^3$. — S'obtient en précipitant le sel neutre par l'acide chlorhydrique en faisant recristalliser. Peu soluble dans l'eau froide.

Oxanilate de chaux.

$C^{16}H^6CaAzO^6$.

Il s'obtient par double décomposition.

Houppes ou aiguilles réunies par groupes sphériques ou radiés.

Oxanilate de baryte.

$C^{16}H^6BaAzO^6$.

Sel anhydre à 120 degrés. Il a été parlé déjà de l'oxanilate de baryte à propos de la préparation de l'acide oxanilique. On l'obtient en précipitant le sel ammoniacal par le chlorure de baryum.

Sel insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude ou bouillante.

Oxanilate d'argent.

$C^{16}H^6AgAzO^6$.

Précipité blanc cristallin, presque insoluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par refroidissement en plaques cristallines.

Oxanilate acide d'aniline.

$(C^{16}H^7AzO^6)^2C^{12}H^7Az$.

Cette formule est celle des cristaux qui se déposent quand on traite par l'eau chaude le produit de l'action de la chaleur sur un mélange d'aniline et d'acide oxalique en excès.

Comme il a été dit, les premiers cristaux obtenus sont colorés, il faut répéter les cristallisations; néanmoins ils restent un peu colorés.

Ils présentent l'aspect d'aiguilles tordues, enchevêtrées et comme filamenteuses, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude.

La solution de ces cristaux est très acide.

ÉTHER ÉTHYLIQUE.

Éq... $C^{20}H^{11}AzO^6$.
At... $C^{10}H^{11}AzO^3 = C^8H^6AzO^3.C^2H^5$.

On le prépare en chauffant, pendant quatre à cinq heures, en ayant soin de chauffer le moins possible, 25 parties d'éther oxalique neutre et 15,6 parties

d'aniline; on mélange ensuite le tout avec de l'alcool à 90 degrés chaud, et on évapore la liqueur alcoolique (Klinger, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXIV, p. 263).

Propriétés. — Cristaux plats, ou prismes, fusibles à 66-67 degrés, bouillant, avec décomposition partielle, de 260 à 300 degrés.

Cet éther est soluble très facilement dans l'alcool bouillant et un peu soluble dans l'eau bouillante.

La potasse alcoolique, à l'ébullition, le décompose, avec violence, en alcool et en oxanilate de potasse.

L'ammoniaque et l'aniline donnent du phényloxamide et de l'oxanilide.

CHLORURE ÉTHYLOXANILIQUE.

Éq... $C^{20}H^{11}Cl^{2}AzO^{4}$.
At... $C^{10}H^{11}Cl^{2}AzO^{2} = AzH(C^{6}H^{5}).CCl^{2}.CO^{2}.C^{2}H^{5}$.

Ce chlorure résulte de la réaction à molécules égales du perchlorure de phosphore et de l'éther éthyloxanilique, réaction qui se produit avec violence à la température de 70 degrés. Après réaction, on précipite par addition d'éther de pétrole bouillant à 60 degrés environ, soit de 50 à 70 degrés (Klinger, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CLXXXIV, p. 268).

Propriétés. — Corps cristallisant dans la ligroïne en longues aiguilles, fusibles à 71-72 degrés, très facilement soluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Ce composé est instable, car, au-dessus de 70 degrés, il se décompose en chlorhydrate et en un chlorure, $Az(C^{12}H^{5})C^{2}ClC^{2}O^{4}.C^{4}H^{5}$, qui cristallise dans la ligroïne en aiguilles fusibles à 91 degrés.

L'ammoniaque aqueuse donne du phényloxamide.

Par action sur les deux chlorures, indiqués ci-dessus, l'aniline donne une *amidine :*

Éq... $C^{40}H^{17}Az^{3}O^{2}$,
At... $C^{20}H^{17}Az^{3}O = AzH(C^{6}H^{5}).CO.C(Az.C^{6}H^{5})AzH(C^{6}H^{5})$,

qui cristallise dans la benzine en lamelles fusibles à 234-235 degrés. Ce composé est facilement soluble dans l'alcool bouillant et dans la benzine. A l'ébullition, l'eau ou l'alcool décomposent ce corps en donnant de l'aniline et de l'oxanilide, réaction qui répond simplement à la fixation d'une molécule d'eau sur l'amidine.

ÉTHER ÉTHYLACÉTYLOXANILIQUE.

Eq... $C^{24}H^{13}AzO^{8}$.
At... $C^{12}H^{13}AzO^{4} = Az(C^{6}H^{5}.C^{2}H^{3}O).C^{2}O^{2}.C^{2}H^{5}O$.

Cet éther s'obtient, d'après Klinger, en faisant réagir le chlorure acétique et l'éther oxanilique.

Il cristallise en prismes ou en cristaux tabulaires, fusibles à 64-65 degrés.

ÉTHER ÉTHYL-PARABROMO-OXANILIQUE.

Éq... $C^{20}H^{10}BrAzO^{6}$.
At... $C^{10}H^{10}BrAzO^{3} = AzH(C^{6}H^{4}Br).C^{2}O^{2}.C^{2}H^{5}O$.

Ce composé se forme quand, l'éther oxanilique étant en dissolution dans le sulfure de carbone, on y dirige du brome.

Cristaux plats ou aiguilles, fusibles à 154-156 degrés.

Ce corps est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool, mais sa solubilité devient très marquée sous l'influence de la chaleur.

Les alcalis le décomposent, conformément aux réactions générales, en donnant de l'acide oxalique et de la para-bromaniline.

ACIDES NITRO-OXANILIQUES.

On connaît trois acides nitro-oxaniliques répondant à la formule :

Éq... $C^{16}H^{6}Az^{2}O^{10}$.
At... $C^{8}H^{6}Az^{2}O^{5} = C^{6}H^{4}(AzO^{2}).AzH.C^{2}O^{2},OH$.

1° ACIDE ORTHO.

On obtient de l'ortho-nitro-oxanilide en même temps que l'acide ortho-nitro-oxanilique, en chauffant 1 partie d'ortho-nitraniline et 3 parties d'acide oxalique suffisamment déshydraté : on doit chauffer à 120-140 degrés (Hübner).

Préparation. — Les conditions de la préparation sont les suivantes : On chauffe 1 partie d'ortho-nitraniline et 1 1/2 partie d'acide oxalique sec, pendant trois quarts d'heure, à 130-140 degrés; on lave le produit de la réaction avec un peu d'eau froide, et on le fait ensuite cristalliser dans l'eau bouillante. Les cristaux sont purifiés par dissolution dans aussi peu que possible d'alcool et précipitation par l'eau (Aschan).

Propriétés. — Longues aiguilles, jaune d'or, fusibles à 112 degrés, très solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther.

Ce corps est décomposé par action de l'eau bouillante en acide oxalique et ortho-nitraniline.

2° ACIDE MÉTA.

Weiss a préparé l'*éther éthylique* de cet acide.

Il se forme quand on fait réagir à 120 degrés l'éther oxalique et la méta-aniline.

Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, fusibles à 150 degrés, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et dans la benzine.

3° ACIDE PARA.

Cet acide cristallise avec 1 molécule d'eau.

Il se forme, en versant l'acide oxanilique, 1 partie, dans l'acide azotique fumant, 4 parties (Aschan).

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles jaunâtres, hydratées, qui perdent leur eau à l'exsiccateur, et fondent à 210 degrés.

Acide peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'alcool.

L'hydrogène naissant, dégagé par l'étain et l'acide chlorhydrique, le transforme en paraphénylène-diamine.

PHÉNYLOXAMIDE.

Éq... $C^{16}H^8Az^2O^4$.

At... $C^8H^8Az^2O^2 = C^2O^2 \begin{cases} AzH^2 \\ AzH.C^6H^5 \end{cases} = AzH^2.C^2O^2.AzH(C^6H^5)$.

SYN. — *Oxanilamide, Monophényloxamide.*

Le phényloxamide est l'amide dérivant du sel neutre formé par la combinaison de 1 molécule d'acide oxalique avec 1 molécule d'ammoniaque et 1 molécule d'aniline :

$$C^4H^2O^8 + C^{12}H^7Az + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^{16}H^8Az^2O^4.$$

Formation. — 1° Théoriquement, comme il vient d'être dit;

2° Pratiquement par action de l'acide chlorhydrique sur la cyaniline (Hofmann):

$$\underbrace{(AzH^2)^2.C^4(AzH.C^{12}H^5)^2}_{\text{Cyananiline.}} + 2H^2O^2 = \underbrace{C^{16}H^8Az^2O^4}_{\text{Phényloxamide.}} + AzH^3 + C^{12}H^7Az;$$

3° Ou par action de l'ammoniaque sur l'éther phényloxamique (Klinger).

Propriétés. — Le phényloxamide fond à 224 degrés; il donne, avec le perchlorure de phosphore, un composé jaune clair, solide, que les alcalis décomposent (Wallach). Le phényloxamide est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; il est sublimable. La potasse concentrée le transforme peu à peu en aniline, ammoniaque et oxalate de potasse. L'acide sulfurique concentré donne les produits de décomposition de l'acide oxalique, du sulfate d'ammoniaque et de l'acide sulfanilique.

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DU PHÉNYLOXAMIDE

MÉTHYLPHÉNYLOXAMIDE.

Éq... $C^{18}H^{10}Az^2O^4$.
At... $AzH(CH^3).C^2O^2.AzH(C^6H^5)$.

Il se forme avec la méthyloxaméthane et l'aniline, ou encore par l'éther éthylphényloxamique et la méthylamine (Wallach).

Aiguilles, fusibles à 180 degrés, facilement sublimables.

ÉTHYLPHÉNYLOXAMIDE.

Éq... $C^{20}H^{12}Az^2O^4$.
At... $AzH(C^2H^5).C^2O^2.AzH(C^6H^5)$.

Mêmes conditions de formation que le composé précédent, en partant des composés éthylés et en remplaçant la méthylamine par l'éthylamine.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles, fusibles à 169-170 degrés; est presque complètement insoluble dans l'eau froide, très légèrement soluble dans l'eau bouillante.

Il donne, avec le perchlorure de phosphore, une *base*, $C^{20}H^9ClAz^2$, base monoacide (Wallach).

DÉRIVÉ ALCOOLIQUE DU PHÉNYLTHIO-OXAMIDE

ÉTHYLPHÉNYLTHIO-OXAMIDE.

Éq... $C^{20}H^{12}Az^2S^4$.
At... $AzH(C^2H^5).C^2S^2.AzH(C^6H^5)$.

On fait réagir l'éthylphényloxamide, le perchlorure de phosphore et l'hydrogène sulfuré (Wallach).

Tables cristallines rouges, fusibles à 36-37 degrés, solubles dans le chloroforme et dans l'éther.

OXANILIDE.

Éq... $C^{28}H^{12}Az^2O^4$.
At... $C^{14}H^{12}Az^2O^2 = AzH(C^6H^5).C^2O^2.AzH(C^6H^5)$

ou $C^2O^2 \begin{cases} AzH(C^6H^5) \\ AzH(C^6H^5). \end{cases}$

Syn. — *Diphényloxamide.*

Formation. — 1° On chauffe à 160-180 degrés l'oxalate d'aniline (Gerhardt).

2° On rencontre l'oxanilide, mélangé à d'autres corps, parmi les produits

de décomposition de la cyananiline par les acides étendus, et de préférence par l'acide chlorhydrique (Hofmann).

Préparation. — On le prépare par le procédé de Gerhardt. Après avoir chauffé l'oxalate d'aniline à 160-180 degrés, on épuise le résidu de la distillation par l'alcool froid, qui ne dissout point l'oxanilide, mais enlève le formanilide formé. On fait cristalliser la partie insoluble, constituée par l'oxanilide, en solution benzénique.

Propriétés. — L'oxanilide cristallise en paillettes brillantes, insolubles dans l'eau et l'éther, peu solubles dans l'alcool absolu et bouillant, plus solubles dans la benzine. Il fond vers 245 degrés, bout à 320 degrés et est sublimable.

L'acide sulfurique concentré le dissout sans l'altérer, et l'eau le reprécipite; si l'on chauffe, l'acide oxalique est décomposé, et il se forme de l'acide anilsulfurique.

La potasse fondante donne de l'aniline et de l'oxalate de potasse.

Hofmann, en faisant passer des vapeurs d'oxanilide sur de la chaux chauffée au rouge, a obtenu un corps de formule $C^{28}H^{8}Az^{2}$, qui serait le nitrile de l'oxanilide :

$$C^{28}H^{12}Az^{2}O^{4} - 2H^{2}O^{2} = C^{28}H^{8}Az^{2}.$$

(Hofmann, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. LXV, p. 56; t. LXXIII, p. 181; t. LXXIV, p. 35.)

Wallach a étudié son action sur le perchlorure de phosphore (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 1065; t. XIII, p. 527; t. XIV, p. 740).

CYANODIPHÉNYLOXAMIDE.

Éq... $C^{30}H^{11}Az^{3}O^{4}$.
At... $C^{15}H^{11}Az^{3}O^{2}$.

Le *cyanodiphényloxamide* ou *mélanoximide* représente de l'oxanilide dans lequel H aurait été remplacé par $C^{2}Az$. Il résulte de l'action des acides étendus sur le dicyanoménalinide :

$$C^{30}H^{13}Az^{5} + 2HCl + 2H^{2}O^{2} = C^{30}H^{11}Az^{3}O^{4} + 2AzH^{4}Cl.$$

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique ou dicyanoménalinide, il se sépare une poudre jaunâtre et une résine mal cristallisée. On lave à l'eau, on reprend par l'alcool bouillant qui, par refroidissement, donne des croûtes cristallines jaune pâle.

Le mélanoximide est insoluble dans l'eau et les acides, un peu soluble dans l'alcool bouillant, soluble dans les alcalis d'où les acides le reprécipitent. Il est décomposable par la chaleur en eau, oxyde de carbone, acide carbonique,

acide anilocyanique, et en chauffant davantage en diphénylcarbamide et un produit jaunâtre.

Le mélanoximide se combine à l'oxalate d'argent ammoniacal pour donner un précipité jaune clair contenant 25 à 30 pour 100 d'argent (Hofmann).

DÉRIVÉS DE L'OXANILIDE

NITROSO-OXANILIDE.

Éq... $C^{28}H^{11}Az^{3}O^{6}$.
At... $C^{14}H^{11}Az^{3}O^{3} = AzH(C^{6}H^{5}).C^{2}O^{2}.Az(AzO).(C^{6}H^{5})$.

On fait agir l'acide nitreux sur une solution acétique d'oxanilide (Fischer). Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaunes, fusibles à 86 degrés, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, insolubles dans l'eau.

DINITRO-OXANILIDE.

Éq... $C^{28}H^{10}Az^{4}O^{12}$.
At... $C^{14}H^{10}Az^{4}O^{6} = C^{2}O^{2} \begin{cases} Az(AzO^{2})C^{6}H^{5} \\ Az(AzO^{2})C^{6}H^{5}. \end{cases}$

On connaît trois anilides répondant à cette formule.

1° *Dérivé ortho.*

Il se forme en même temps que l'acide nitro-oxanilique, dans le procédé de préparation de Hübner (Hübner, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCIX, p. 369).

Aiguilles blanc jaunâtre, se formant bien dans l'aniline; elles fondent au-dessus de 300 degrés, sont insolubles dans l'eau, l'alcool et les autres dissolvants neutres; l'acide acétique les dissout faiblement. Le meilleur dissolvant est l'aniline bouillante, ce qui explique le procédé employé pour obtenir ce corps cristallisé.

2° *Dérivé méta.*

Faites réagir à 130 degrés l'éther oxalique et la méta-aniline (L. Weiss).

Ce corps se dissout bien dans l'aniline comme le précédent, mais la dissolution se fait même à froid; il est peu soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

C'est en tenant compte de ces propriétés, quant à la dissolution, qu'on utilise une solution alcoolique d'aniline qui l'abandonne en cristaux plats, fusibles à 270 degrés.

3° *Dérivé para.*

Sur une solution acétique d'oxanilide on fait réagir l'acide azotique fumant (Hübner).

Petites aiguilles, fusibles à 260 degrés, très peu solubles dans l'alcool bouillant, la benzine et le chloroforme; assez solubles dans l'acide acétique bouillant.

Chauffé avec une solution de potasse caustique, ce dérivé para donne de l'oxalate de potasse et la para-nitraniline.

DITHIO-OXANILIDE.

Éq... $C^{28}H^{12}C^{2}S^{4}$.

At... $C^{14}H^{12}Az^{2}S^{2} = C^{2}S^{2}\left\langle\begin{matrix}AzH.C^{6}H^{5}\\AzH.C^{6}H^{5}.\end{matrix}\right.$

On fait réagir le chlorure oxanilidique et l'hydrogène sulfuré (Wallach, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 527).

Cristaux plats ressemblant au bisulfure d'étain ou or mussif; ces cristaux fondent à 133 degrés. Avec la soude ce composé donne une combinaison, laquelle est très instable, puisque le gaz carbonique suffit à la décomposer.

ANILIDES MALONIQUES.

ACIDE MALONO-ANILIQUE.

Éq... $C^{18}H^{9}AzO^{6}$.

At... $C^{9}H^{9}AzO^{3} = AzH(C^{6}H^{5}).CO.CH^{2}.COOH$.

Formation. — 1° On chauffe à la température de l'ébullition le malonophénylamide avec de l'eau de chaux, jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque (Freund).

2° On chauffe de l'acétylphénylcarbaminate de soude en tube scellé, à 130-140 degrés; de cette action résulte une transposition moléculaire (Seifert) :

$$\underbrace{C^{2}H^{3}.C^{2}O^{2}.Az(C^{12}H^{5}).C^{2}O^{4}Na}_{\text{Acétylphénylcarbaminate de soude.}} = \underbrace{AzH(C^{12}H^{5}).C^{2}O^{2}.C^{2}H^{2}.C^{2}O^{4}Na.}_{\text{Malono-anilate de soude.}}$$

Préparation. — On chauffe à 105 degrés un mélange en quantités équivalentes d'acide malonique et d'aniline; le produit est traité par le carbonate de soude, il est filtré et neutralisé par l'acide chlorhydrique; on évapore alors et

on précipite par addition d'acide chlorhydrique. Le produit précipité est séparé et repris par l'eau dans laquelle on l'amène à cristallisation (Rügheimer).

Propriétés. — Grands cristaux, fusibles à 132 degrés, en donnant du gaz carbonique et de l'acétanilide. Le perchlorure de phosphore transforme cet amide en trichloroquinoline, $C^{12}H^4Cl^3Az$, fusible à 107 degrés.

Cet amide est un acide monobasique.

Les principaux sels sont :

Le *sel de chaux*, $C^{18}H^8CaAzO^6 + 2\,1/4\,H^2O^2$, qui est cristallisé en aiguilles ;

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^8AgAzO^6$, cristallise par refroidissement de sa solution dans l'eau bouillante en petites aiguilles, qui sont anhydres à 100 degrés.

Les iodures alcooliques sont sans action sur l'acide malono-anilique, c'est donc par un autre procédé qu'il conviendra de chercher à préparer les éthers de cet acide. Le plus important des éthers de l'acide malono-anilique est l'éther éthylique, étheréthylmalonanilique.

ÉTHER ÉTHYLMALONANILIQUE.

Éq... $C^{22}H^{13}AzO^6$.
At... $C^{11}H^{13}AzO^3 = C^9H^8AzO^3.C^2H^5$.

Formation. — On mélange des solutions benzéniques d'aniline et de chlorure éthylmalonique :

$$C^2O^2Cl.C^2H^2.C^2O^4.C^4H^5.$$

Préparation. — Le mélange ci-dessus indiqué étant effectué, on laisse en contact pendant vingt-quatre heures environ, on lave à l'acide chlorhydrique et à l'eau, et on évapore à l'air libre ; l'éther cristallise ; on le dessèche sur une plaque poreuse, et après dessiccation on le reprend par l'éther ordinaire qui le dissout, et, par évaporation lente, le laisse cristalliser ; ou, de préférence, on détermine la cristallisation dans un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole.

Propriétés. — Cristaux fusibles à 38-39 degrés, restant facilement en surfusion. Cristallisé, ce corps est insoluble dans l'eau et dans la ligroïne, et très soluble dans l'alcool, la benzine et le chloroforme.

MALONOPHÉNYLAMIDE.

Éq... $C^{18}H^{10}Az^2O^4$.
At... $C^9H^{10}Az^2O^2 = AzH^2.C^3H^2O^2.AzH(C^6H^5)$.

Formation. — Il résulte de l'action à chaud de l'aniline sur le malonamide (Freund).

Préparation. — On chauffe le malonamide avec 1/2 molécule d'aniline pendant une demi-heure environ, à la température de 200–220 degrés, on fait bouillir la masse avec de l'eau qui s'empare de la combinaison. On purifie l'amide par cristallisations répétées dans l'eau ou dans l'alcool (Freund).

Propriétés. — Aiguilles très fines, fusibles à 163 degrés, se décomposant quand on les chauffe fortement en donnant alors du malonanilide.

MALONANILIDE.

Éq... $C^{30}H^{14}Az^2O^4$.

At... $C^{15}H^{14}Az^2O^2 = C^3H^2O^2 \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^6H^5 \\ AzH.C^6H^5. \end{array} \right.$

Formation. — On fait bouillir pendant longtemps :

1° L'éther malonique et l'aniline ;

2° Le malonamide et l'aniline (Freund, Rügheimer).

On chauffe avec l'eau le produit de la réaction, et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — Aiguilles, fusibles à 223 degrés, insolubles dans l'eau et dans l'éther, très facilement solubles dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique. Par action du brome employé en excès sur une solution acétique de malonanilide, 6H sont remplacés par 6Br, d'où formation d'un *hexabromomalonanilide.* On suppose que les 6Br remplacent 3H dans chacun des groupements atomiques C^6H^5 (Freund).

Ce dérivé bromé cristallise dans l'acide acétique en belles aiguilles brillantes, fusibles à 145-146 degrés, très peu solubles dans l'alcool, et donnant par action à 200 degrés de l'acide chlorhydrique fumant de la tribromaniline, ce qui, du reste, concorde avec la formule atomique théorique :

$$C^3H^2O^2 \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^6H^2Br^3 \\ AzH.C^6H^2Br^3. \end{array} \right.$$

De même, le malonamide et la méthylaniline donnent un dérivé substitué, le *malonodiméthylanilide :*

Éq... $C^{34}H^{18}Az^2O^4$,

At... $C^3H^2O^2 \left\langle \begin{array}{l} Az.CH^3.C^6H^5 \\ Az.CH^3.C^6H^5, \end{array} \right.$

qui cristallise dans l'eau en tables rhombiques, et dans l'éther en prismes.

Corps fusible à 109 degrés, facilement soluble dans l'alcool, et soluble dans l'eau.

Des amides maloniques rapprochons l'amide suivant :

ANILIDOMALONYLANILIDE.

Éq... $C^{42}H^{19}Az^{3}O^{4}$.
At... $C^{21}H^{19}Az^{3}O^{2} = AzH(C^{6}H^{5}).CH(CO.AzH.C^{6}H^{5})^{2}$.

On le forme en chauffant de l'éther chloromalonique et de l'aniline (Conrad, Bischoff, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCIX, p. 231).

Il est en prismes, fusibles à 162 degrés, solubles dans l'alcool chaud.

ANILIDES SUCCINIQUES.

ACIDE SUCCINANILIQUE.

Éq... $C^{20}H^{11}AzO^{6}$.
At... $C^{10}H^{11}AzO^{3} = AzH(C^{6}H^{5}).C^{4}H^{4}O^{2}.OH$.

Syn. — *Acide succinanilidique, Acide phénylsuccinamique.*

Formation. — 1° On fait agir l'ammoniaque aqueuse bouillante sur le phénylsuccinimide (Laurent, Gerhardt). Il est bon d'ajouter un peu d'alcool;

2° On réussit mieux en remplaçant l'ammoniaque par la chaux ou la baryte (Menschutkin).

Préparation. — On prépare cet amide-acide en faisant dissoudre le phénylsuccinimide dans l'ammoniaque étendue et bouillante additionnée d'un peu d'alcool. On chasse l'alcool par ébullition et on neutralise par l'acide nitrique. L'acide phénylsuccinamique se dépose en cristaux qu'on purifie par dissolution dans l'alcool et recristallisation.

En remplaçant, ce qui est préférable, l'ammoniaque par l'eau de baryte ou un lait de chaux, et l'acide nitrique par l'acide chlorhydrique, on réussit bien mieux.

Propriétés. — L'acide phénylsuccinamique cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles groupées autour d'un centre commun; dans l'alcool en cristaux plats, allongés et brillants, à peine solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Ils fondent à 157 degrés, et si l'on chauffe davantage donnent de l'eau et du phénylsuccinimide.

Il résiste à la potasse aqueuse ou alcoolique, mais non à la potasse fondante.

L'acide chlorhydrique le dédouble en aniline et acide succinique.

Les principaux sels donnés par l'acide succinanilique sont les suivants :

Phénylsuccinamate d'ammoniaque, $C^{20}H^{11}AzO^{6}AzH^{3}$. — Il présente l'aspect d'une réunion de cristaux, très solubles dans l'eau

Phénylsuccinamate de chaux, $C^{20}H^{10}CaAzO^6 + 2H^2O^2$. — Sel cristallisant en aiguilles soyeuses, très soluble dans l'eau ; elles perdent $2H^2O^2$ à 110 degrés.

Phénylsuccinamate de baryte, $C^{20}H^{10}BaAzO^6 + 1\,1/2\,H^2O^2$. — Cristaux aiguillés, réunis en faisceaux, très solubles dans l'eau.

Phénylsuccinamate de plomb. — Il est obtenu en faisant bouillir de l'eau, du phénylsuccinimide et de l'oxyde de plomb, ou par réaction du phénylsuccinamate d'ammoniaque sur l'azotate de plomb. De tous les phénylsuccinamates, c'est le sel le plus caractéristique : il est peu soluble dans l'eau froide et plus soluble dans l'eau bouillante, d'où il précipite par refroidissement en cristaux fins et aiguillés réunis en sphères.

Phénylsuccinamate d'argent, $C^{20}H^{10}AgAzO^6$. — Précipité blanc caséeux, obtenu par double décomposition et devenant peu à peu cristallin.

Les *sels cuivriques* précipitent en bleu clair ; ceux de *fer au minimum* en blanc jaunâtre.

ACIDE DIPHÉNYLSUCCINAMIQUE.

Éq... $C^{32}H^{15}AzO^6$.
At... $C^{16}H^{15}AzO^3 = Az(C^6H^5)^2.CO.C^2H^4.COOH$.

Préparation. — On chauffe 1 molécule d'acide succinique et 2 molécules de diphénylamine (Puitti).

Il se forme de l'acide diphénylsuccinamique et du tétraphénylsuccinamide : en traitant la masse par l'éther, on dissout l'acide diphénylsuccinamique seul.

Propriétés. — Tables rhombiques, grandes et brillantes, qui se séparent d'une liqueur hydro-alcoolique. Ces cristaux fondent à 119 degrés.

Ils sont faiblement solubles dans la benzine, un peu moins solubles dans l'éther et très solubles dans l'alcool.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, floconneux, qui devient bientôt cristallin.

SUCCINANILE.

Éq... $C^{20}H^9AzO^4$.
At... $C^{10}H^9AzO^2 = C^4H^4O^2 : Az.C^6H^5$.

Syn. — *Phénylsuccinimide*.

Formation. — Le phénylsuccinimide est du succinate acide d'aniline, moins $2H^2O^2$:

$$\underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}} + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} - 2H^2O^2 = \underbrace{C^{20}H^9AzO^4}_{\text{Phényl-succinimide.}}$$

On formera théoriquement ce composé en chauffant du succinate acide d'aniline.

Préparation. — 1° On chauffe l'acide succinique pulvérisé avec de l'aniline. On maintient en fusion dix minutes, on reprend par l'eau bouillante qui, par refroidissement, abandonne des cristaux de phénylsuccinimide.

2° On chauffe équivalents égaux d'acide succinique et d'aniline. Quand l'ébullition de la masse a cessé, on distille rapidement.

On dissout le phénylsuccinimide dans l'acide sulfurique, on le précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool.

3° On chauffe à la cornue 8 parties d'aniline et 9 parties d'acide succinique, jusqu'à ce que la masse cesse de bouillir; à ce moment on donne un coup de feu un peu vif. Finalement, on fait cristalliser dans l'eau ou dans l'alcool le produit distillé.

Propriétés. — Imide se présentant en longues aiguilles fusibles à 156 degrés à 150 degrés d'après Hübner, volatil vers 400 degrés (Menschutkin).

Son dissolvant est l'alcool; bien qu'il soit soluble dans l'eau bouillante, la solubilité est faible.

A 100 degrés, il se combine à l'ammoniaque en solution alcoolique :

$$C^{20}H^9AzO^4 + AzH^3 = \underbrace{C^{20}H^{12}Az^2O^4}_{\text{Monophénylsuccinamide.}}$$

On obtient ainsi du monophénylsuccinamide.

L'ammoniaque aqueuse et les solutions alcalines donnent des phénylsuccinamates; la potasse fondante dégage de l'aniline. Le perchlorure de phosphore à chaud donne l'imide de l'acide dichloromaléique, at. $C^4Cl^2O^2 : Az. C^6H^5$.

On obtient un autre amide succinique, l'*acide succinylbenzamique* ou *oxybenzoysuccinimide*, $C^{22}H^9AzO^8$, en chauffant l'acide succinique et l'acide métamidobenzoïque.

Il fond à 235 degrés et est soluble dans l'eau. L'eau bouillante le convertit en acide oxybenzoylsuccinamique.

DÉRIVÉ NITRÉ DU SUCCINANILE

Éq... $C^{20}H^8Az^2O^8$.
At... $C^{10}H^8Az^2O^4 = C^4H^4O^2 : Az.C^6H^4(AzO^2)$.

On connaît deux isomères, un dérivé ortho et un dérivé para. Ils se forment simultanément quand on fait réagir l'acide azotique fumant sur le succinanile. Le dérivé ortho est très soluble dans le chloroforme, le dérivé para l'est très peu; le chloroforme est donc utilisé pour effectuer leur séparation (Hübner, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCIX, p. 374).

1° *Dérivé ortho.*

Grands prismes monocliniques, jaune clair, fusibles à 156 degrés, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et le chloroforme; l'hydrogène en milieu acide, soit étain et acide chlorhydrique, transforme ce corps en ortho-phénylène-diamine; l'acide acétique saturé de gaz chlorhydrique et l'étain donnent une *base*, $C^{20}H^{10}Az^2O^4$, qui paraît fusible à 224 degrés, en produisant une base anhydre, $C^{20}H^8Az^2O^2$; cette anhydrobase se combine à 2 molécules d'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate cristallise en aiguilles.

2° *Dérivé para.*

Cristallisé dans l'alcool, il est en cristaux petits, fusibles à 205-208 degrés, insolubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool fort, et légèrement solubles dans le chloroforme et l'alcool chaud ou bouillant. L'étain et l'acide chlorhydrique transforment ce dérivé para en para-phénylène-diamine.

PHÉNYLSUCCINAMIDE.

Éq... $C^{20}H^{12}Az^2O^4$.

At... $C^{10}H^{12}Az^2O^2 = C^4H^4O^2 \left< \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH(C^6H^5). \end{matrix} \right.$

Préparation. — Le monophénylsuccinamide résulte de l'action de l'ammoniaque alcoolique à 100 degrés sur le phénylsuccinimide (M. Menschutkin) :

$$\underbrace{C^{20}H^9AzO^4}_{\text{Phénylsuccinimide.}} + AzH^3 = \underbrace{C^{20}H^{12}Az^2O^4}_{\text{Phénylsuccinamide.}}$$

L'amide se sépare et il reste en solution un peu de phénylsuccinamate d'ammoniaque, formé grâce à la présence d'un peu d'eau.

Propriétés. — Ce corps cristallise en aiguilles ou en tables incolores solubles dans l'eau chaude, un peu moins solubles dans l'alcool bouillant. Il fond à 181 degrés, et donne à la distillation du phénylsuccinimide et de l'ammoniaque par un dédoublement inverse de sa réaction de formation avec le phénylsuccinimide.

La chaux le convertit en acide phénylsuccinamique.

Il se combine à l'oxyde de mercure et donne un produit cristallisé.

SUCCINANILIDE.

Éq... $C^{32}H^{16}Az^{2}O^{4}$.

At... $C^{16}H^{16}Az^{2}O^{2} = C^{4}H^{4}O^{2} \left\langle \begin{matrix} AzH(C^{6}H^{5}) \\ AzH(C^{6}H^{5}). \end{matrix} \right.$

Le succinanilide ou diphénylsuccinamide a été découvert par Laurent et Gerhardt, et étudié par MM. Menschutkin et H. Schiff.

Préparation. — Il se prépare en chauffant un mélange d'acide succinique et d'aniline. On épuise à l'eau bouillante; le résidu insoluble qui contient le succinanilide est lavé à la potasse alcoolique bouillante et cristallisé dans l'alcool.

On traite par l'alcool bouillant et les cristaux se séparent par refroidissement. Il se forme aussi par action du chlorure succinique sur l'aniline.

Propriétés. — Les cristaux de cette substance fondent à 226°,5-227 degrés et sont insolubles dans l'eau. La distillation dédouble cet amide en aniline et en phénylsuccinimide.

Il est très stable en présence de réactifs énergiques: l'acide sulfurique, l'acide nitrique concentrés le dissolvent sans altération, car l'eau le reprécipite; l'acide azoteux, la potasse alcoolique sont sans action; la potasse fondante le décompose; il en est de même de l'acide chlorhydrique concentré qui, à 100 degrés, le transforme en acide succinique et chlorhydrate d'aniline.

H. Schiff, en chauffant le succinanilide avec de l'œnanthol à 160 degrés, a obtenu de l'eau, de l'acide succinique et de la dioenanthylidène-diphényldiamine, $(C^{14}H^{12})^{2}(C^{12}H^{7}Az)^{2}$.

On obtient un dioxybenzoylsuccinimide, $C^{36}H^{16}Az^{2}O^{12}$, indépendamment du succinimide oxybenzoïque, en faisant agir l'acide succinique sur l'acide métamidobenzoïque (Muretow, *Bull. chim.*, t. XVII, p. 76).

PARA-SUCCINO-DINITRANILIDE.

Éq... $C^{32}H^{14}Az^{4}O^{12}$.

At... $C^{16}H^{14}Az^{4}O^{6} = C^{4}H^{4}O^{2} \left\langle \begin{matrix} AzH(C^{6}H^{4}.AzO^{2}) \\ AzH(C^{6}H^{4}.AzO^{2}). \end{matrix} \right.$

Corps préparé par action à froid de l'acide azotique fumant sur le succinanilide (Hübner).

Il cristallise dans l'aniline en longues aiguilles simples, fusibles à 260 degrés, insolubles dans l'eau, solubles en donnant une solution incolore avec l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, le sulfure de carbone, l'acétone et la benzine. L'alcool ne le dissout qu'en très petite quantité.

Par action de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il donne de l'acide succinique et de la para-phénylène-diamine.

TÉTRAPHÉNYLSUCCINAMIDE.

Éq... $C^{56}H^{24}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{28}H^{24}Az^{2}O^{2} = C^{4}H^{4}O^{2} \begin{cases} Az(C^{6}H^{5})^{2} \\ Az(C^{6}H^{5})^{2} \end{cases}$.

Syn. — *Diphénylamine-succinéine.*

Préparation. — Les conditions de formation ont été indiquées en parlant de l'acide diphénylsuccinamique. L'éther ayant séparé l'acide diphénylsuccinamique, on reprend par l'alcool ou par l'acide acétique la partie insoluble dans l'éther et on la fait cristalliser dans l'un de ces deux dissolvants.

Le tétraphénylsuccinamide n'étant cependant pas tout à fait insoluble dans l'éther, la solution éthérée renferme, avec l'acide diphénylsuccinamique, un peu de tétraphénylsuccinamide. Il en est séparé en agitant la solution éthérée avec de l'ammoniaque aqueuse et en précipitant ensuite la solution ammoniacale avec un acide. Le premier précipité contient un mélange, le dernier est constitué par de l'acide diphénylsuccinamique pur.

Propriétés.—Corps cristallisant dans l'alcool en aiguilles brillantes, fusibles à 234 degrés. Une solution très concentrée de potasse ou de soude caustique décompose le tétraphénylsuccinamide à l'ébullition en acide succinique et en diphénylamine.

ANILIDES PYROTARTRIQUES.

ACIDE PYROTARTRANILIQUE.

Éq... $C^{22}H^{13}AzO^{6}$.
At... $C^{11}H^{13}AzO^{3} = AzH.C^{6}H^{5}.C^{5}H^{6}O^{2}.OH$.

Syn. — *Acide phényl-pyrotartrique.*

L'acide pyrotartranilique ou acide phénylpyrotartrique dérive du pyrotartrate acide d'aniline ; il diffère du pyrotartranile par $H^{2}O^{2}$, le pyrotartranile étant son nitrile acide.

Formation. — 1° On obtient la fixation de $H^{2}O^{2}$, et partant la formation de l'acide pyrotartranilique avec le pyrotartranile, en chauffant ce dernier corps avec les acides ;

2° On arrive au même résultat par ébullition avec les alcalis hydratés ;

3° On fait réagir l'aniline sur l'acide pyrotartrique anhydre.

Préparation. — Après application d'un de ces procédés, le produit de la réaction étant traité à l'ébullition, soit par l'eau, soit par l'alcool, le dissolvant

abandonne par refroidissement un précipité volumineux d'aiguilles cristallines.

Propriétés.— Ces cristaux fondent à 147 degrés, et perdent en même temps de l'eau, d'où résulte une production de pyrotartranile. Ils sont peu solubles dans l'eau et très solubles dans l'alcool.

Ce corps rougit le tournesol, déplace l'acide carbonique, mais est déplacé par l'acide acétique; il donne, avec les alcalis, des sels cristallisables.

Il précipite les *sels de cuivre* en vert bleuâtre, le *sublimé* en blanc, les *persels de fer* en rouge jaunâtre, les *sels de plomb* en blanc.

Le *sel de plomb*, at. $(C^{11}H^{12}AzO^3)^2Pb$, d'abord pulvérulent, se transforme en grains cristallins.

ACIDE PARA-NITROPYROTARTRANILIQUE.

Éq... $C^{22}H^{12}Az^2O^{10}$.
At... $C^{11}H^{12}Az^2O^5 = AzH.C^6H^4(AzO^2).C^5H^6O^2.OH$.

Préparation. — L'acide nitropyrotartranilique, ou acide nitrophénylpyrotartramique, $C^{22}H^{12}(AzO^4)AzO^6$, est contenu dans les eaux mères de la préparation du nitro-pyrotartranile, d'où on le précipite par l'acide nitrique. Les flocons jaunâtres qui se déposent sont décolorés par ébullition avec le noir animal et par des cristallisations repétées.

Propriétés. — Acide à peine soluble dans l'eau mère bouillante, très soluble dans l'alcool et l'éther; il cristallise en petites tables rhombiques microscopiques, fusibles un peu au-dessus de 150 degrés. Il déplace difficilement l'acide carbonique des carbonates.

Les sels sont peu stables et généralement incristallisables.

L'ébullition avec les alcalis transforme cet acide en nitraniline et acide pyrotartrique (Arppe).

Le *sel d'argent* est un précipité blanc.

PYROTARTRANILE.

Éq... $C^{22}H^{11}AzO^4$.
At... $C^{11}H^{11}AzO^2 = C^5H^6O^2 : Az.C^6H^5$.

Le *pyrotartranile* ou *phénylpyrotartrimide* répond à la formule $C^{22}H^{11}AzO^4$:

$$\underbrace{C^{10}H^8O^8}_{\text{Acide pyrotartrique.}} + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} - 2H^2O^2 = \underbrace{C^{22}H^{11}AzO^4}_{\text{Pyrotartranile.}}$$

Le pyrotartranile est donc un imide de l'acide pyrotartrique et de l'aniline.

Préparation. — Il se prépare en faisant fondre ensemble de l'acide pyrotartrique et de l'aniline à équivalents égaux. On maintient le mélange pendant environ dix à quinze minutes à une température un peu supérieure à 100 degrés. La masse brunâtre visqueuse, masse solide après refroidissement, est traitée à chaud par l'alcool faible et le charbon. Le liquide filtré dépose le pyrotartranile en aiguilles blanches microscopiques (Arppe, Biffi).

Propriétés. — Le pyrotartranile fond à 98 degrés (Arppe), à 104 degrés (Biffi), et se reprend en cristaux par refroidissement; il se sublime à 140 degrés, et entre en ébullition vers 300 degrés si l'on chauffe rapidement, mais alors il se décompose.

Il est peu soluble dans l'eau même chaude, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et les acides. Si l'on chauffe, les acides le transforment en acide pyrotartranilique (ac. phénylpyrotartrique), $C^{22}H^{13}AzO^{6}$.

La potasse fondante dégage l'aniline en formant un pyrotartrate.

L'acide azotique donne un produit de substitution nitrée, le *pyrotartronitranile* ou *para-nitropyrotartranile :*

$$C^{22}H^{11}AzO^{4} + AzHO^{6} = \underbrace{C^{22}H^{10}(AzO^{4})AzO^{4}}_{\text{Nitro-pyrotartranile.}} + H^{2}O^{2}.$$

Le *nitropyrotartranile* ou *nitrophénylpyrotartrimide* s'obtient en employant de l'acide azotique concentré.

Préparation. — La dissolution du pyrotartranile dans l'acide azotique donne un liquide rouge, qui devient jaune. On ajoute de l'eau, et il précipite un corps huileux qui, peu à peu, se concrète. On le purifie en le reprenant par de l'alcool et du noir animal.

Après refroidissement, il cristallise en masses sphériques.

Propriétés. — Les cristaux de ce nitro-imide fondent à 150 degrés et se subliment si l'on chauffe avec soin.

Presque insolubles dans l'eau, ils le sont dans l'alcool et dans l'éther.

L'ébullition prolongée avec un carbonate alcalin donne un liquide jaune en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique; après refroidissement il se dépose de la nitraniline, et il reste en solution de l'acide pyrotartronitranilique.

AMIDES DE L'ACIDE ANILIDO-PYROTARTRIQUE.

On connaît un composé qualifié éther éthylique de l'acide anilidopyrotartramique, que les atomistes écrivent :

$$\text{At...}\ CH^{3}.C(AzH.C^{6}H^{5})(CO.AzH^{2})CH^{2}.CO^{2}.C^{2}H^{5}.$$

Ce corps est à la fois éther, C^2H^5 remplaçant OH du dernier groupe COOH et amide, AzH^2 remplaçant OH du premier groupement COOH.

Ce composé est donc bien un amide et pas simplement un corps amidé, si l'on admet la formule de constitution ci-dessus écrite.

Cet amide a été obtenu par Schiller (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 1039), qui a précisé les conditions de sa formation et en a déterminé les principales propriétés.

Il est en cristaux plats, fusibles à 125 degrés.

Quand on évapore la solution de cet amide, cette solution étant faite dans de l'acide chlorhydrique, on obtient un imide :

$$\text{At...}\ AzH(C^6H^5).C(CH^3)\left\langle\begin{matrix}CO.AzH \\ | \\ CH^2CO\end{matrix}\right.$$

(*loc. cit.*, p. 1040). Le résidu de l'évaporation est repris par un peu d'eau, neutralisé par l'ammoniaque, et on fait cristalliser dans l'eau le précipité.

On obtient ainsi des prismes brillants, fusibles à 150 degrés.

C'est un composé se combinant avec les bases et les acides.

Le chlorhydrate est sirupeux.

Le sel d'argent précipite de l'argent quand on chauffe sa solution.

Le nitrite de soude le transforme en un imide nitrosé (*loc. cit.*, p. 1043) quand on le fait agir sur la solution chlorhydrique.

Aiguilles fines, jaune clair, fusibles à 173 degrés.

Il est soluble dans les acides et dans les alcalis.

Dans l'imide H du groupement, CO.AzH peut être remplacé par un méthyle CH^3, quand on chauffe l'imide avec de l'esprit de bois, de l'éther méthyliodhydrique et de la potasse.

Le produit méthylé est en prismes fusibles à 103 degrés, solubles dans les acides et dans les alcalis. Ce dernier corps donne un dérivé nitrosé :

$$\text{At...}\ Az(AzO)(C^6H^5).C(CH^3)\left\langle\begin{matrix}CO.Az.CH^3 \\ CH^2.CO\end{matrix}\right.$$

(*loc. cit.*, p. 1044), en aiguilles fusibles à 147 degrés, insolubles dans les dissolvants neutres.

DÉRIVÉ MÉTHYLÉ.

$$\text{Éq...}\ C^{30}H^{22}Az^2O^4I^2.$$

$$\text{At...}\ C^{15}H^{22}Az^2O^2I^2 = IAz(C^6H^5)(CH^3)^2.C(CH^3)\left\langle\begin{matrix}CO.Az(CH^3)^2I \\ CH^2.CO.\end{matrix}\right.$$

On fait agir l'imide et 3 molécules d'éther méthyliodhydrique en présence d'alcool méthylique à 150 degrés (Schiller).

Le produit de la réaction est purifié par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther. Il se combine au chlorure platinique.

ANILIDES SUBÉRIQUES.

ACIDE SUBÉRANILIQUE.

Éq... $C^{28}H^{19}AzO^{6}$.
At... $C^{14}H^{19}AzO^{3} = AzH(C^{6}H^{5})C^{8}H^{12}O^{2}.OH$.

Formation. — L'acide subéranilique ou acide phénylsubéramique se forme en grande quantité dans la préparation du phénylsubéramide (Laurent, Gerhardt).

Préparation. — Après séparation du phénylsubéramide par l'alcool et précipitation par l'eau, on évapore les eaux mères, et quand tout l'alcool est chassé on voit se séparer une huile brunâtre qui, par refroidissement, devient solide. On la dissout dans l'ammoniaque aqueuse et bouillante, qui ne dissout pas la petite quantité de phénylsubéramide qui l'accompagne encore. On additionne la solution d'acide chlorhydrique et l'acide subéranilique précipite incolore.

Si l'on précipite par un léger excès d'acide chlorhydrique la liqueur étant à l'ébullition, l'acide subéranilique se sépare au moment du refroidissement sous forme d'une huile légèrement colorée ; quand le refroidissement s'est produit, le liquide aqueux cristallise en masse, et l'huile se concrète. Les cristaux examinés au microscope sont en lames découpées et dentelées, sans forme régulière.

Propriétés. — L'acide subéranilique fond à 128 degrés et cristallise par refroidissement ; insoluble dans l'eau froide, il se dissout un peu dans l'eau chaude en donnant une solution à réaction acide. Il cristallise par évaporation de sa solution éthérée en prismes qui, au microscope, présentent l'aspect de fer de lance.

La distillation sèche laisse un abondant résidu de charbon, en même temps il y a formation d'une matière huileuse épaisse qui se solidifie partiellement par le refroidissement et qui contient de l'aniline. Cette matière, traitée par l'éther, laisse une poudre blanche soluble dans beaucoup d'alcool et d'éther bouillant, et qui s'y dépose à l'état cristallin. Ce produit, insoluble dans les alcalis, est probablement le *phénylsubérimide* ou *subéranile :*

Éq... $C^{28}H^{17}AzO^{4}$.
At... $C^{14}H^{17}AzO^{2}$.

L'acide phénylsubéramique se dissout facilement dans l'ammoniaque, surtout à chaud ; la potasse fondante en dégage de l'aniline.

Subéranilates ou phénylsubéramates.

L'acide subéranilique forme des sels qui tous peuvent être obtenus par double décomposition avec le phénylsubéramate d'ammoniaque. C'est un acide monobasique.

Phénylsubéramate d'ammoniaque.—Il est en petits grains cristallisés assez solubles dans l'eau. Sa solution aqueuse n'est pas colorée par le chlorure de chaux.

Phénylsubéramate de chaux.—Précipité blanc, soluble dans l'eau chaude. Il s'obtient en faisant réagir le phénylsubéramate d'ammoniaque et le chlorure de calcium.

Phénylsubéramate de baryte. — Sel soluble dans l'eau bouillante qui, par refroidissement, l'abandonne en flocons laineux. Il se prépare comme le sel de chaux.

Phénylsubéramate de cuivre. — Précipité bleu clair, insoluble dans l'eau.

Phénylsubéramate de fer. — Précipité blanc jaunâtre, obtenu avec les sels ferreux.

Phénylsubéramate de plomb. — Précipité blanc, insoluble dans l'eau.

Phénylsubéramate d'argent, $C^{28}H^{18}AgAzO^{6}$. — Préeipité blanc.

SUBÉRANILIDE.

Éq... $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}$.

At... $C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2} = C^{8}H^{12}O^{2} \begin{cases} AzH(C^{6}H^{5}) \\ AzH(C^{6}H^{5}). \end{cases}$

Syn. — *Diphénylsubéramide.*

Amide découvert et étudié par Laurent et Gerhardt en 1848.

Formation. — Il se forme quand on chauffe un mélange d'acide subérique et d'aniline vers 180 degrés.

Préparation. — On chauffe le mélange d'acide subérique et d'aniline vers le point d'ébullition de l'aniline; il se dégage de l'eau en même temps que l'acide se dissout. On reprend par l'alcool bouillant.

La liqueur alcoolique refroidie abandonne du subéranilide cristallisé. On

ajoute de l'eau à la liqueur alcoolique, et une nouvelle quantité de subéranilide se sépare, tandis qu'il reste en solution de l'acide subéranilique.

Propriétés. — Le subéranilide est constitué par des cristaux qui, examinés au microscope, présentent la forme de rectangles; ils sont insolubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool chaud et dans l'éther.

Ils fondent à 183 degrés, et le liquide reprend, en refroidissant, la forme cristalline. A plus haute température, le subéranilide se détruit, bien qu'il se sublime partiellement.

La potasse fondante donne de l'aniline.

SÉBANILIDE.

Éq... $C^{44}H^{28}Az^2O^4$.
At... $C^{22}H^{28}Az^2O^2 = C^{10}H^{16}O^2(AzH.C^6H^5)^2$.

Cet anilide cristallise dans l'alcool en houppes brillantes, fusibles à 198 degrés (Pellizzari, *Gaz. chim. ital.*, t. XV, p. 553).

THAPSIANILIDE.

Éq... $C^{56}H^{40}Az^2O^4$.
At... $C^{28}H^{40}Az^2O^2 = C^{16}H^{28}O^2(AzH.C^6H^5)^2$.

On chauffe l'acide thapsique avec un excès d'aniline, en tubes scellés, à 170-180 degrés (Canzoneri).

Poudre cristalline, fusible à 162-163 degrés.

ROCCELLANILIDE.

Éq... $C^{58}H^{42}Az^2O^4$.
At... $C^{29}H^{42}Az^2O^2 = C^{17}H^{30}O^2(AzH.C^6H^5)^2$.

On chauffe à 180-200 degrés l'acide roccellique et l'aniline en excès (Hesse).

Cristaux plats, obtenus au moyen de l'alcool; ils fondent à 55°,3, sont insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

ANILIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-4}O^8$.

ACIDE MÉTHYLPHÉNYLFUMARAMIQUE.

Éq... $C^{22}H^{11}AzO^6$.
At... $C^{11}H^{11}AzO^3 = Az(C^6H^5.CH^3).CO.C^2H^2.CO^2H$.

Cet amide est préparé au moyen de l'acide fumarique ou maléique et de la méthylaniline (Piutti); il est fusible à 118 degrés.

FUMARANILIDE.

Éq... $C^{32}H^{14}Az^2O^4$.
At... $C^{16}H^{14}Az^2O^2 = C^2H^2(CO.AzH.C^6H^5)^2$.

On chauffe à 230-250 degrés l'acide malique et 2 molécules d'aniline (Michael, Wing).

Il cristallise dans l'eau en aiguilles, fusibles à 87°,5. Conformément à la réaction générale des amides, l'acide chlorhydrique, sous l'influence de la chaleur, le transforme en acide fumarique et en aniline.

MÉTHYLPHÉNYLFUMARIDE.

Éq... $C^{36}H^{18}Az^2O^4$.
At... $C^{18}H^{18}Az^2O^2 = C^2H^2 \langle \begin{matrix} CO \\ C \end{matrix} \rangle O = [Az(C^6H^5.CH^3)]^2$.

On chauffe pendant cinq heures à 240 degrés, 1,5 partie d'acide phénylaspartique et 2 parties de méthylaniline (Piutti) :

At... $C^8H^4O^2:Az.CH(CO^2H).CH^2.CO^2H + 2C^6H^5.AzH.CH^3 = C^{18}H^{18}Az^2O^2 + C^8H^4O^2.AzH + 2H^2O$.

On mélange le produit encore chaud avec environ son volume d'alcool, et on laisse refroidir. Le précipité formé est séparé, tandis que le méthylphénylfumaride reste dissous.

Propriétés. — Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 187°,5, solubles dans l'éther.

A 180 degrés, l'acide chlorhydrique concentré décompose cet amide en méthylaniline et acide fumarique.

Le méthylphénylfumaride et le brome en solution chloroformique donnent du *méthylphénylfumaride-bibromé :*

$$C^{36}H^{16}Br^2Az^2O^4,$$

qui cristallise dans l'alcool en cristaux plats ou longs, fusibles à environ 206-208 degrés en se décomposant. Ils sont peu solubles dans l'éther et plus solubles dans l'alcool. Ils n'abandonnent point de brome à l'alcool bouillant (Piutti).

DIPHÉNYLAMINE-FUMARIMIDE.

Éq... $C^{56}H^{22}Az^2O^4$.

At... $C^{28}H^{22}Az^2O^2 = C^2H^2 \left\langle \begin{matrix} CO \\ C \end{matrix} \right\rangle O = [Az(C^6H^5)^2]^2$.

On chauffe de l'acide fumarique ou de l'acide maléique et de la diphénylamine (Piutti, *Gaz. chim. ital.*, t. XVI, p. 22).

On chauffe l'α ou le β-phtalyldiphénylaspartide seul, ou avec de l'ammoniaque alcoolique à 125 degrés (Piutti).

Cet amide cristallise dans l'alcool en belles aiguilles, fusibles à 275-276 degrés; chauffé avec de la potasse très concentrée, il donne de la diphénylamine.

DIMÉTHYLFUMAROPHÉNYLIMIDE.

Éq... $C^{24}H^{11}AzO^4$.

At... $C^{12}H^{11}AzO^2 = C^6H^6O^2 : Az(C^6H^5)$.

Ce composé est obtenu quand on fait réagir l'anhydride diméthylfumarique et l'aniline à 180 degrés (Rach).

Il cristallise dans l'alcool en prismes, fusibles à 96 degrés.

ANILIDES MALÉIQUES.

ACIDE MALÉINANILIQUE.

Éq... $C^{20}H^9AzO^6$.

At... $C^{10}H^9AzO^3 = AzH(C^6H^5).CO.C^2H^2.CO^2H$.

On maintient en contact pendant plusieurs jours l'acide maléique et l'aniline à poids moléculaires égaux (Michael, Palmer).

Il cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 207 degrés.

Théoriquement, à l'acide maléinanilique se rattache le *dichloromaléinanil :*

Éq... $C^{20}H^{5}Cl^{2}AzO^{4}$,
At... $C^{10}H^{5}Cl^{2}AzO^{2} = C^{4}Cl^{2}O^{2}.Az.C^{6}H^{5}$,

qui diffère de l'acide par perte de 1 molécule d'eau et par remplacement de H^{2} par Cl^{2}.

Ce corps dichloré se prépare, en chauffant à l'ébullition du succinanil, du perchlorure de phosphore et de l'oxychlorure (Kauder, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXI, p. 17).

On distille pour séparer le trichlorure de phosphore formé; on traite par l'eau ce qui bout au-dessus de 130 degrés, et on chauffe avec de l'alcool le précipité obtenu.

Cristaux plats, d'un blanc argentin, fusibles à 201 degrés, facilement sublimables, solubles dans les solutions alcalines, même étendues et froides.

MALÉINANILIDE.

Éq.. $C^{32}H^{14}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{16}H^{14}Az^{2}O^{2} = C^{2}H^{2}(CO.AzH.C^{6}H^{5})^{2}$.

Il résulte de l'action de la chaleur sur un mélange d'acide maléique et d'aniline (Michael, *Ber.*, t. XIX, p. 1373).

Amides en aiguilles, fusibles à 211-212 degrés.

ANILIDES CITRACONIQUES, ITACONIQUES ET MÉSACONIQUES

Les anilides de ces trois acides isomères, dont la formule est $C^{10}H^{6}O^{8}$, ont été étudiés spécialement par Gottlieb, Palmer, Michael, Rudnew et O. Stecker.

ANILIDES CITRACONIQUES.

ACIDE CITRACONANILIQUE.

Éq... $C^{22}H^{11}AzO^{6}$.
At... $C^{11}H^{11}AzO^{3} = AzH(C^{6}H^{5}).C^{5}H^{4}O^{2}.OH$.

Formation. — L'acide citraconanilique, ou acide phénylcitraconamique, se forme en faisant bouillir le citraconanile avec de l'ammoniaque étendue; il se forme du citraconanilate d'ammoniaque (Gottlieb) :

$$\underbrace{C^{22}H^{9}AzO^{4}}_{\text{Citraconanile.}} + AzH^{3} + H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{22}H^{11}AzO^{6}.AzH^{3}}_{\text{Citraconanilate d'ammoniaque.}}$$

Préparation. — Le citraconanilate d'ammoniaque étant obtenu comme il vient d'être dit, l'action de la chaleur ayant été maintenue environ un quart d'heure, on décompose ce sel par un acide, l'acide acétique de préférence; par le refroidissement, l'acide citraconanilique se sépare mélangé d'un peu de citraconanile.

On reprend les cristaux par un mélange d'alcool à 80 degrés et d'éther, mélange à parties égales. Les premiers cristaux séparés sont de l'acide citraconilique pur.

Propriétés. — Prismes rhombiques ou longues aiguilles incolores à réaction acide, à peine solubles dans l'eau froide, fusibles à 175 degrés; par la fusion, ces cristaux donnent de l'eau et du citraconanile. Les sels de cet acide, sous l'influence de l'eau bouillante, fixent de l'eau, régénèrent un citraconate, et l'aniline devient libre.

De même que le citraconanile a donné de l'acide citraconanilique, de même le *dinitrophénylcitraconimide* donne, par une ébullition de quelques instants avec du carbonate de soude étendu, du *dinitrophénylcitraconamate de soude* dont les acides séparent la soude et précipitent l'*acide dinitrophénylcitraconamique* libre, dont la formule est :

Éq... $C^{22}H^{9}Az^{3}O^{14}$.
At... $[AzH.C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{2}].C^{5}H^{4}O^{2}.OH$.

Il est insoluble dans l'alcool, qui l'abandonne en larges cristaux aiguillés, facilement décomposables en acide citraconique et méta-dinitraniline.

Le *sel d'argent* est en paillettes d'un jaune pâle; il a pour formule :

$$C^{22}H^{8}AgAz^{3}O^{14}.$$

ACIDE BROMOCITRACONANILIQUE.

Éq... $C^{22}H^{10}BrAzO^{6}$.
At... $C^{11}H^{10}BrAzO^{3} = AzH(C^{6}H^{5}).CO.C^{3}H^{3}Br.COOH$.

Cet amide acide est obtenu dans des conditions régulières en chauffant l'acide bromocitraconique et l'aniline (Michael, *Ber.*, t. XIX, p. 1373).

Il cristallise en aiguilles prismatiques, fusibles à 145 degrés.

CITRACONANILE.

Éq... $C^{22}H^{9}AzO^{4}$.
At... $C^{11}H^{9}AzO^{2} = Az(C^{6}H^{5}) : C^{5}H^{4}O^{2}$.

Formation. — Le citraconanile ou phénylcitraconimide se forme :

1° En ajoutant de l'acide citraconique anhydre à de l'aniline. Le mélange

s'échauffe beaucoup, on le maintient quelque temps au bain-marie, et les cristaux de citraconanile se produisent;

2° On concentre à 100 degrés une solution d'acide citraconique additionnée d'aniline ;

3° On chauffe à 240 degrés l'acide mésaconique et l'aniline (Gottlieb).

Propriétés. — Ce corps cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 96 degrés (G.), à 98 degrés (Michael, Palmer); il est à peu près insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante, très facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Au-dessus de 100 degrés, il est sublimable en dégageant une odeur suffocante qui a quelque chose du parfum de la rose; il paraît se sublimer sans décomposition.

L'iodaniline donne, dans les mêmes conditions, de l'iodophénylcitraconimide.

On obtient aussi un dinitrophénylcitraconimide, $C^{22}H^{7}(AzO^{4})^{2}AzO^{4}$, par action d'un mélange d'acides sulfurique et azotique sur le citraconanile.

Décrivons ces deux dérivés du citraconanile.

PARA-IODOCITRACONAMIDE.

Éq... $C^{22}H^{8}IAzO^{4}$.
At... $C^{11}H^{8}IAzO^{2} = Az(C^{6}H^{4}I) : C^{5}H^{4}O^{2}$.

On fait réagir à chaud la para-iodaniline et l'acide citraconique (Gottlieb).

Corps cristallisant dans l'eau en fines aiguilles, très solubles dans l'alcool et se décomposant à la température de fusion.

DINITROCITRACONANILE.

Éq... $C^{22}H^{7}Az^{3}O^{12}$.
At... $[Az(C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{2}] : C^{5}H^{4}O^{2}$.

Les conditions de formation ont été indiquées aux propriétés du citraconanile. Indiquons maintenant la préparation de cet imide.

Préparation. — On ajoute 10 parties de citraconanile dans un mélange de 150 parties d'acides sulfurique concentré et azotique fumant (acide sulfurique, 2 parties; acide azotique fumant, 1 partie).

On maintient le mélange des deux acides refroidi dans la glace et on ajoute par portions le citraconanile. Le produit de la réaction est versé dans de l'eau glacée, ce qui amène la formation d'un précipité. On en détermine la cristallisation en le faisant dissoudre dans l'alcool et par évaporation de la solution alcoolique.

Propriétés. — Les cristaux sont presque insolubles dans l'eau, fusibles à

120 degrés et décomposables avec une légère explosion quand on les chauffe ; ils sont également décomposables par les carbonates alcalins, d'abord en dinitrophénylcitraconamates alcalins, et ensuite en dinitraniline (ortho-para-dinitraniline).

CITRACONANILIDE.

Éq... $C^{34}H^{16}Az^{2}O^{4}$.

At... $C^{17}H^{16}Az^{2}O^{2} = C^{5}H^{4}O^{2} \left< \begin{matrix} AzH.C^{6}H^{5} \\ AzH.C^{6}H^{5} \end{matrix} \right.$

On mélange des solutions éthérées de chlorure citraconique et d'aniline (Strecker).

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles longues et plates, fusibles à 175°,5, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

A 180 degrés, cet amide se décompose en aniline et citraconanile.

ANILIDES ITACONIQUES.

ACIDE ITACONANILIQUE.

Éq... $C^{22}H^{11}AzO^{6}$.

At... $C^{11}H^{11}AzO^{3} = AzH(C^{6}H^{5}).C^{5}H^{4}O^{2}.OH$.

Formation. — L'acide itaconanilique, ou acide phénylitaconamique, résulte de la combinaison de 1 équivalent d'aniline et de 1 équivalent d'acide itaconique avec élimination de $H^{2}O^{2}$:

$$\underbrace{C^{10}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide itaconique.}} + \underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Aniline.}} - H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{22}H^{11}AzO^{6}}_{\text{Acide itaconanilique.}}$$

Préparation.—On conseille de le préparer en évaporant à siccité un mélange d'aniline et d'acide itaconique en excès, en chauffant à la fin au-dessus de 100 degrés (Gottlieb).

Propriétés. — Cet amide acide cristallise dans l'eau en aiguilles incolores du système clinorhombique, fusibles à 189 degrés, avec décomposition partielle.

La décomposition augmente avec l'élévation de température, et vers 250-260 degrés, il se forme de l'eau, du citraconanile, de l'acide citraconique, de l'itaconanilide et de l'acide itaconique.

Il donne des sels plus stables que ceux de son isomère l'acide citraconanilique, mais altérables quand on fait bouillir leurs solutions.

Les principaux sont :

L'*itaconanilate de soude.* — Sel très soluble dans l'eau ;

L'*itaconanilate de baryte*. — Sel également soluble et incristallisable; anhydre à 170 degrés;

L'*itaconanilate de cuivre*. — C'est un précipité hydraté cristallin bleu clair. La chaleur chasse l'eau et le rend vert bleuâtre. Il est anhydre à 160 degrés;

L'*itaconanilate de plomb*. — Sel caillebotté et qui devient cristallin si on le laisse dans le liquide où il s'est formé;

L'*itaconanilate d'argent*. — Sel blanc, cristallin, soluble dans l'eau bouillante, d'où il reprécipite par le refroidissement en larges cristaux allongés.

ITACONANILIDE.

Éq... $C^{34}H^{16}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{17}H^{16}Az^{2}O^{2} = C^{5}H^{4}O^{2} \langle {AzH(C^{6}H^{5}) \atop AzH(C^{6}H^{5})}$.

Formation. — L'itaconanilide, ou phénylitaconamide, résulte de la combinaison de 2 équivalents d'aniline avec 1 équivalent d'acide itaconique avec perte de $2H^{2}O^{2}$.

Préparation. — On le prépare en chauffant à 182 degrés un mélange d'acide itaconique et d'aniline en excès.

Propriétés. — Cet anilide cristallise dans l'eau bouillante en petites paillettes ou en larges paillettes légères presque insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau bouillante, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 185 degrés.

Ce corps présente une grande stabilité, car il résiste à l'acide sulfurique concentré qui le dissout en se colorant et l'abandonne inaltéré quand on ajoute de l'eau.

Un mélange d'acide sulfurique et nitrique le dissout, et l'eau en précipite de l'*itaconanilide quintinitré*, $C^{34}H^{11}(AzO^{4})^{5}Az^{2}O^{4}$, qui ne donne pas de nitraniline par les alcalis

Les acides étendus et les solutions alcalines n'agissent pas sur l'itaconanilide à l'ébullition.

PENTANITRO-ITACONANILIDE.

Éq... $C^{34}H^{11}Az^{7}O^{24}$.
At... $C^{17}H^{11}Az^{7}O^{12} = AzH.C^{6}H^{2}(AzO^{2})^{3}.C^{5}H^{4}O^{2}.AzH.C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{2}$.

Amide nitré formé, comme on l'a dit, en donnant les propriétés de l'itaconanilide, par action sur cet anilide d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique (Gottlieb).

Corps amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

ANILIDES MÉSACONIQUES.

MÉSACONANILIDE.

Éq... $C^{34}H^{16}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{17}H^{16}Az^{2}O^{2} = C^{5}H^{4}O^{2} \begin{cases} AzH(C^{6}H^{5}) \\ AzH(C^{6}H^{5}). \end{cases}$

Amide préparé par Strecker, par action réciproque de solutions éthérées de chlorure métaconique et d'aniline (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 1641).

Il est en aiguilles brillantes, fusibles à 185°,7, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau bouillante, décomposables à 268 degrés en aniline et en citraconanile.

ANILIDES CAMPHORIQUES.

On connaît deux anilides camphoriques, découverts par Laurent et Gerhardt en 1848 :

1° L'acide camphoranilique, amide acide :

$$\underbrace{C^{20}H^{16}O^{8}}_{\text{Acide camphorique.}} + C^{12}H^{7}Az - H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{32}H^{21}AzO^{6}}_{\text{Acide camphoranilique.}};$$

2° L'imide camphorique, camphoranile, camphoranilimide, ou phénylcamphorimide :

$$\underbrace{C^{20}H^{16}O^{8}}_{\text{Acide camphorique.}} + C^{12}H^{7}Az - 2H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{32}H^{19}AzO^{4}}_{\text{Camphoranile.}}.$$

ACIDE CAMPHORANILIQUE.

Éq... $C^{32}H^{21}AzO^{6}$.
At... $C^{16}H^{21}AzO^{3} = AzH(C^{6}H^{5}).C^{10}H^{14}O^{2}.OH$.

Formation. — L'acide camphoranilique, ou acide phénylcamphoramique, se forme :

1° Dans la préparation du camphoranile;

2° Par ébullition d'une solution ammoniacale de camphoranile additionnée d'un peu d'alcool.

Préparation. — On le forme comme il est dit à propos du camphoranile; pour terminer, on le sépare en précipitant par l'acide azotique la liqueur ammo-

niacale provenant du traitement du produit de la réaction déterminée par la chaleur sur l'aniline et l'acide camphorique anhydre.

Propriétés.—Il se présente sous deux modifications : l'une résineuse, l'autre cristalline. Il est très peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et l'éther. Quand on chauffe l'acide résineux pour le dessécher, il se ramollit, puis cristallise en partie, tandis qu'une autre partie reste à l'état résineux.

Si on le traite par l'eau chaude en présence d'un peu d'alcool, il se dissout faiblement, et la partie dissoute cristallise par refroidissement en belles aiguilles blanches. S'il y a trop d'alcool, on obtient seulement un produit huileux, mais l'eau mère alcoolique, étant séparée, donnera des cristaux microscopiques.

Cet ensemble de faits a conduit à admettre deux modifications de l'acide camphoranilique.

L'acide sulfurique concentré chauffé avec l'acide camphoranilique dégage de l'oxyde de carbone. La potasse fondante dégage très facilement de l'aniline.

A la distillation, cet acide se résout complètement en aniline et acide camphorique anhydre :

$$C^{32}H^{21}AzO^6 = C^{20}H^{14}O^6 + C^{12}H^7Az.$$

SELS.

Cet acide est monobasique et donne des sels; ceux d'*ammoniaque*, de *chaux* et de *baryte* sont solubles.

Celui d'*argent*, $C^{32}H^{20}AgAzO^6$, est blanc, peu soluble dans l'eau, et s'obtient en mélangeant le sel ammoniacal et l'azotate d'argent.

CAMPHORANILE.

Éq... $C^{32}O^{19}AzO^4$.
At... $C^{16}H^{19}AzO^2 = C^{10}H^{14}O^2{:}Az(C^6H^5)$.

Formation. — Le camphoranile, ou phénylcamphorimide, se forme par réaction de l'acide camphorique anhydre et de l'aniline :

$$C^{20}H^{14}O^6 + C^{12}H^7Az = C^{32}H^{19}AzO^4 + H^2O^2.$$

Préparation. — On chauffe le mélange; et en même temps que se forme le camphoranile, il y a production d'acide camphoranilique; ou vraisemblablement par réaction de l'eau formée sur l'acide anhydre, formation d'un sel acide et élimination de H^2O^2. On traite le produit par l'ammoniaque étendue et chaude, qui dissout l'acide phénylcamphoramique et laisse le phénylcamphorimide. Comme ce dernier est très soluble dans l'éther, il suffit de le

reprendre par ce dissolvant et d'abandonner à l'évaporation spontanée pour qu'il se sépare de belles aiguilles de camphoranile.

Propriétés. — Le camphoranile, cristallisé en aiguilles dans l'éther, fond à 116 degrés et donne par refroidissement une masse un peu cristalline. Les cristaux paraissent pouvoir distiller et se sublimer sans altération. Ils sont insolubles dans l'eau froide, fort solubles dans l'alcool et dans l'éther.

On obtient de très grands cristaux en traitant cette substance par une très grande quantité d'eau bouillante, qu'on additionne d'un peu d'alcool; par refroidissement, il se sépare de belles aiguilles brillantes, qui ont quelquefois jusqu'à 3 centimètres de longueur.

Une solution hydro-alcoolique de camphoranile, additionnée d'un peu d'ammoniaque, puis d'azotate d'argent, donne un précipité cristallin, qui semble être du camphoranile argentique.

La solution de potasse n'attaque pas le camphoranile, mais la potasse fondante dégage de l'aniline. L'ammoniaque concentrée, additionnée d'un peu d'alcool, finit par transformer à l'ébullition le camphoranile en camphoranilate d'ammoniaque.

ANILIDES DE L'ACIDE ACONITIQUE $C^{12}H^{6}O^{12}$.

ACONITANILIDE.

Éq... $C^{48}H^{21}Az^{3}O^{6}$.
At... $C^{24}H^{21}Az^{3}O^{3}$.

Formation. — L'*aconitanilide* paraît se former dans la préparation de l'aconitobianile par l'acide aconitique et l'aniline.

Propriétés. — Le produit, qui paraît être l'aconitanilide, est une matière amorphe, insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool.

ACONITOBIANILE.

Éq... $C^{36}H^{14}Az^{2}O^{6}$.
At... $C^{18}H^{14}Az^{2}O^{3}$.

Formation. — L'*aconitobianile*, ou *phénylaconitimide*, se forme :

1° En faisant réagir l'acide aconitique et l'aniline à 130-140 degrés;

2° Ou en faisant réagir le chlorure aconitanilique $C^{24}H^{8}ClAzO^{6}$ sur l'aniline. Ce chlorure résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide citranilique et l'aniline;

$$\underbrace{C^{24}H^{8}ClAzO^{6}}_{\text{Chlorure aconitanilique.}} + C^{12}H^{7}Az = HCl + \underbrace{C^{36}H^{14}Az^{2}O^{6}}_{\text{Aconitabianile.}};$$

3° Ou encore on traite l'acide oxychlorocitrique par l'aniline.

Propriétés. — Cet anilide cristallise en fines aiguilles jaune clair, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Traité par l'ammoniaque en vase clos, il est décomposé. L'acide chlorhydrique précipite de la solution des flocons, incristallisables, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'ammoniaque.

ACIDE ACONITOANILIQUE.

Il peut exister plusieurs acides. Celui dont nous parlerons ici est l'acide aconito-monanilique :

$$C^{24}H^{9}AzO^{8}.$$

L'acide aconito-monanilique (ou acide phénylaconitamique, ou encore acide aconitanilique) résulte de la combinaison d'un équivalent d'acide aconitique et d'un équivalent d'aniline avec élimination de 2 molécules d'eau :

$$C^{12}H^{6}O^{12} + C^{12}H^{7}Az - 2H^{2}O^{2} = C^{24}H^{9}AzO^{8}.$$

Préparation. — On fait réagir le perchlorure de phosphore (3 molécules) sur l'acide citromonanilique, à une douce chaleur. On traite par l'eau et on obtient une substance molle, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. L'eau chaude la dissout en plus grande quantité et abandonne par refroidissement des aiguilles jaunes d'acide aconitomonanilique.

La réaction se fait probablement en deux temps :

$$\underbrace{C^{24}H^{11}AzO^{10}}_{\text{Acide citromonanilique.}} + PhCl^{5} = PhO^{2}Cl^{3} + \underbrace{C^{24}H^{8}ClAzO^{8}}_{\text{Chlorure aconitanilique.}} + HCl + H^{2}O^{2}.$$

$$\underbrace{C^{24}H^{8}ClAzO^{6}}_{\text{Chlorure aconitanilique.}} + H^{2}O^{2} = HCl + \underbrace{C^{24}H^{9}AzO^{8}}_{\text{Acide aconitamonanilique.}}$$

Propriétés. — Aiguilles jaunes, solubles dans l'eau chaude. Cet acide donne des sels. Il est monobasique.

Le *sel d'argent* se précipite en flocons rosés quand on ajoute de l'azotate d'argent à de l'aconitoanilate d'ammoniaque.

ANILIDES D'ACIDES MONOBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES.

ANILIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-2}O^{6}$.

Il sera parlé des anilides carboniques en même temps que des urées aromatiques (Voy. chap. XI).

Il a été parlé des alcalamides de l'acide glycollique en même temps que des alcalamides acétiques, ce rapprochement ayant été amené par les conditions mêmes de formation des alcalamides glycolliques.

ANILIDES LACTIQUES.

PHÉNYLLACTIMIDE.

Éq... $C^{18}H^{9}AzO^{2}$.
At... $C^{9}H^{9}AzO$.

Formation. — Il se forme, en même temps que la phényléthylamine, quand on chauffe rapidement et fortement, la phénylalanine (Erlenmeyer, Lipp, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXIX, p. 206):

$$C^{18}H^{11}AzO^{4} = C^{18}H^{9}AzO^{2} + H^{2}O^{2}.$$

Préparation. — Après action de la chaleur, le résidu non distillable est d'abord traité par l'acide chlorhydrique, puis lavé ensuite à l'alcool, et enfin dissous dans un peu d'alcool bouillant.

Propriétés. — Par refroidissement de la solution alcoolique, il se sépare en aiguilles très fines, ayant un éclat soyeux, fusibles à 290-291 degrés, et sublimables sans décomposition.

Il est presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid, ainsi que dans les solutions acides ou alcalines; il est insoluble dans l'éther, et légèrement soluble dans l'acide acétique.

Il existe un autre composé de la formule $C^{18}H^{9}AzO^{2}$, qui semble se rattacher à un acide phénylamidopropionique, et qui est peut-être l'*acide phényl-α-amidopropionique.*

Cet imide se forme, en même temps que de l'eau, du gaz carbonique et une base spéciale, $C^{16}H^{11}Az$, quand on fond l'acide phénylamidopropionique. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles, fusibles à 280 degrés, sublimables par une forte chaleur, insolubles dans l'eau, les acides étendus et les alcalis (Schulze, Barbieri).

De l'*acide phényl-β-amidopropionique* dérive un autre *phényllactimide*, de constitution douteuse; on l'a représenté par la formule atomique :

$$C^9H^9AzO = C^6H^5.CH^2.CH\left\langle\begin{matrix}AzH\\ | \\ CO\end{matrix}\right. (?).$$

Il se forme quand on introduit de l'acide phénylamidopropionique dans un mélange, à volumes égaux, d'acide sulfurique monohydraté et d'eau. Le mélange fait, on chauffe à 60-70 degrés.

Ce phényllactimide est en petits cristaux, fusibles à 146-147 degrés, presque insolubles dans l'eau froide, sensiblement solubles dans l'eau bouillante. L'eau bouillante est sans action sur ce composé. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone.

ANILIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n} - {}^6O^6$.

On connaît dans ce groupe l'anilide de l'acide pyromucique.

PYROMUCANILIDE.

Éq... $C^{22}H^9AzO^4$.
At... $C^{11}H^9AzO^2 = C^4H^3O.CO.AzH(C^6H^5)$.

L'étude de cet amide a été faite par Schiff.

Il est en longues aiguilles, fusibles à 123°,5 (Schiff, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 849).

ANILIDES DES ACIDES-ALCOOLS BIBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES.

ANILIDES MALIQUES.

ACIDE MALANILIQUE.

Éq... $C^{20}H^{11}AzO^8$.
At... $C^{10}H^{11}AzO^4 = AzH(C^6H^5).C^4H^4O^3.OH$.

On chauffe le malanil, ou phénylimide malique, avec de l'ammoniaque aqueuse (Arppe).

Grains cristallins, fusibles à 145 degrés, solubles dans l'eau et dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther. Chauffé avec les acides minéraux étendus, l'acide

malanique est transformé, par perte de 1 molécule d'eau, en un imide, le MALANILE :

$$\text{Éq...}\ C^{20}H^{9}AzO^{6},$$
$$\text{At...}\ C^{10}H^{9}AzO^{3} = C^{4}H^{4}O^{3}:Az.C^{6}H^{5},$$

qui cristallise dans l'eau en fines aiguilles, fusibles à 170 degrés. Cet imide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

MALANILIDE.

$$\text{Éq...}\ C^{32}H^{16}Az^{2}O^{6}.$$
$$\text{At...}\ C^{16}H^{16}Az^{2}O^{3} = C^{4}H^{4}O^{3}\begin{cases}AzH(C^{6}H^{5})\\AzH(C^{6}H^{5}).\end{cases}$$

On maintient pendant une heure, à une douce ébullition, un mélange de 2 molécules d'aniline et de 1 1/2 molécule d'acide malique. De cette action résulte un mélange de malanilide et de malanile. Le malanile étant soluble dans l'eau bouillante, on l'enlève au moyen de ce dissolvant (Arppe, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVI, p. 106).

Il cristallise dans l'alcool en paillettes cristallines, fusibles, en se décomposant partiellement à 175 degrés. Corps peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

ANILIDES D'ACIDES BIBASIQUES ET BIALCOOLIQUES.

DIPHÉNYLTARTRAMIDE.

$$\text{Éq...}\ C^{32}H^{16}Az^{2}O^{8}.$$
$$\text{At...}\ C^{16}H^{16}Az^{2}O^{4} = C^{4}H^{4}O^{4}(AzH.C^{6}H^{5})^{2}.$$

SYN. — *Tartranilide.*

Formation. — On fait agir la chaleur sur le tartrate acide d'aniline.

Préparation. — On chauffe d'abord à 130-140 degrés, le sel brunit; de la vapeur d'eau et de l'aniline se dégagent et un produit cristallin prend naissance; on chauffe ensuite à 150 degrés; la masse fond partiellement.

Le produit de la réaction est un mélange de plusieurs corps et renferme spécialement du diphényltartramide et du phényltartrimide. On l'épuise par l'eau bouillante, qui ne dissout point le diphényltartramide. Ce corps reste sous forme d'une masse brune, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Propriétés. — Fines aiguilles incolores, peu solubles dans l'éther et assez solubles dans l'alcool bouillant. A 250 degrés, elles ne sont point altérées, et ce

corps fond plus haut en se décomposant. Il est cependant partiellement sublimable si l'on opère avec précaution.

Il résiste à l'action des alcalis dissous, même à l'ébullition; est peu soluble dans l'acide chlorhydrique, très soluble dans l'acide sulfurique, et décomposable par l'acide azotique.

L'anilide du racémate d'aniline est analogue au diphényltartramide (Arppe, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCIII, p. 354).

ACIDE PHÉNYLTARTRAMIQUE.

Éq... $C^{20}H^{11}AzO^{10}$.

At... $C^{10}H^{11}AzO^{5} = C^{4}H^{4}O^{4} \begin{cases} AzH.C^{6}H^{5} \\ OH. \end{cases}$

Syn. — *Acide tartranilique.*

Formation. — Il a été obtenu par Arppe en faisant bouillir le phényltartrimide avec de l'ammoniaque. Il y a formation de phényltartramate d'ammoniaque.

Préparation. — On chauffe un quart d'heure le phényltartrimide et de l'ammoniaque. On évapore à une douce chaleur le produit de la réaction, afin de chasser l'excès d'ammoniaque, et on traite par un excès d'eau de baryte.

Le sel de baryte précipité est séparé, lavé, et décomposé exactement par l'acide sulfurique.

La liqueur aqueuse filtrée laisse déposer l'acide phényltartramique en masses roses ou en lamelles brillantes; on reprend par le noir animal.

Propriétés. — Cet acide est en cristaux plats, incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, fusibles à 180 degrés en perdant de l'eau.

Cet acide est monobasique.

Phényltartramates.

Sel ammoniacal. — Masse cristalline, efflorescente, très soluble dans l'eau. Sa solution précipite en blanc par l'eau de baryte, et en jaune par le perchlorure de fer.

Sel de baryte. — Il est assez soluble dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en lamelles brillantes.

Sel d'argent. — Poudre blanche, peu soluble dans l'eau.

PHÉNYLTARTRIMIDE.

Éq... $C^{20}H^{9}AzO^{8}$.
At... $C^{10}H^{9}AzO^{4} = C^{4}H^{4}O^{4} : AzC^{6}H^{5}$.

SYN. — *Tartranile.*

Formation. — Il se forme en même temps que le diphényltartramide.

Préparation. — Il est séparé, au moyen de l'eau, du diphényltartramide. La solution aqueuse, suffisamment concentrée, abandonne des cristaux, qu'on purifie avec du noir animal.

Propriétés. — Il se sépare des solutions bouillantes, aqueuses ou alcooliques, sous forme d'une poudre blanche grenue ou en lamelles brillantes.

Il est peu soluble dans l'éther. La poudre blanche grenue devient cristalline vers 200 degrés, en se sublimant partiellement; elle fond en s'altérant vers 230 degrés.

Il rougit le tournesol (Arppe).

ANILIDES D'ACIDES BIBASIQUES ET TÉTRALCOOLIQUES.

MUCANILIDE.

Éq... $C^{36}H^{20}Az^{2}O^{12}$.
At... $C^{18}H^{20}Az^{2}O^{6} = C^{6}H^{8}O^{6} \left\langle \begin{array}{l} AzH(C^{6}H^{5}) \\ AzH(C^{6}H^{5}). \end{array} \right.$

Formation. — 1° On chauffe du mucate d'aniline à 115-120 degrés;
2° On chauffe de l'éther mucique et un excès d'aniline.

Propriétés. — Cristaux lamellaires, insolubles dans les dissolvants ordinaires (Köttnitz).

ISOSACCHARANILIDE.

Éq... $C^{36}H^{18}Az^{2}O^{10}$.

At... $C^{18}H^{18}Az^{2}O^{5} = AzH(C^{6}H^{5}) — CO.\overset{\frown O \frown}{CH.CH}.CO.AzH(C^{6}H^{5})$
OH.CH.CH.OH.

On chauffe l'aniline avec l'éther diéthylisosaccharique (Tiemann, Haarmann).

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles, fusibles à 231 degrés, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans les autres dissolvants neutres non miscibles à l'eau.

ANILIDES D'ACIDES TRIBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES.

ANILIDES CITRIQUES.

ACIDE CITRANILIQUE.

Éq... $C^{24}H^{11}AzO^{10}$.
At... $C^{12}H^{11}AzO^{5} = Az(C^{6}H^{5}).C^{6}H^{5}O^{4}.OH$.

Formation. — On chauffe à 140-150 degrés molécules égales d'aniline et d'acide nitrique (Pebal).

Propriétés. — Masse mamelonnée, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui, chauffée à 150 degrés avec un excès d'aniline, donne du citrodianile. C'est un acide monobasique.

Le *sel d'aniline* se sépare de l'eau en forme sphérique ; il est très facilement soluble dans l'alcool.

Le *sel d'argent* est $C^{24}H^{10}AgAzO^{10}$. Mais quand à une solution aqueuse d'acide citranilique, additionnée d'ammoniaque, on ajoute de l'azotate d'argent, il se forme un précipité caséeux, dont la formule est :

$$C^{24}H^{11}AzO^{12}Ag^{2} \quad \text{ou} \quad C^{24}O^{11}AzO^{10}.Ag^{2}O^{2}.$$

L'existence de ce composé diargentique a fait admettre par certains chimistes que l'acide citranilique est bibasique.

Quand on traite à froid le sel diargentique par l'acide chlorhydrique, on en sépare l'argent, et on retrouve en liberté l'acide citranilique, qui se conduit alors comme acide monobasique.

ACIDE CITRODIANILIQUE.

Éq... $C^{36}H^{18}Az^{2}O^{10}$.
At... $C^{18}H^{18}Az^{2}O^{5} = (AzH.C^{6}H^{5})^{2}.C^{6}H^{5}O^{4}.OH$.

On fait bouillir le citrodianile avec l'ammoniaque concentrée (Pebal).

Aiguilles, fusibles à 153 degrés, en donnant de l'eau et du citrodianile.

Amide acide, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

Chauffé avec de l'aniline, il donne du citranilide.

C'est un acide monobasique.

Les principaux sels sont :

Le *sel de baryte*, $C^{36}H^{17}BaAzO^{10}$. C'est un précipité amorphe, qui ne retient plus d'eau quand on l'a chauffé à 70 degrés ;

Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{17}AgAzO^{10}$;

Le *sel d'aniline*, $C^{36}H^{17}AzO^{10},C^{12}H^{7}Az$.
Il présente l'aspect de cristaux plats et lamellaires.

CITRODIANILE.

Éq... $C^{36}H^{16}Az^{2}O^{8}$.
At... $C^{18}H^{16}Az^{2}O^{4} = AzH(C^{6}H^{5}).C^{6}H^{5}O^{4}.Az(C^{6}H^{5})$.

Amide imide, résultant de la déshydratation de l'acide citrodianilique, auquel du reste il donne naissance sous l'influence de l'ammoniaque concentrée. Il se forme, en même temps que le citranilide, dans la préparation de cet amide (Pebal, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXII, p. 87).

Il cristallise dans l'alcool en tables et en lamelles à 6 pans, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool bouillant. Sa grande solubilité dans l'alcool bouillant permettrait de le séparer du citranilide.

CITRANILIDE.

Éq.. $C^{48}H^{23}Az^{3}O^{8}$.

$$\text{At...}\ C^{24}H^{23}Az^{3}O^{4} = C^{6}H^{5}O^{4} \begin{cases} AzH(C^{6}H^{5}) \\ AzH(C^{6}H^{5}) \\ AzH(C^{6}H^{5}). \end{cases}$$

Préparation. — On chauffe pendant quelque temps à 140-150 degrés de l'aniline et de l'acide citrique.

Le produit de la réaction est, après refroidissement partiel, traité par l'eau, qui à l'ébullition enlève l'acide citranilique formé. Le restant est dissous dans l'alcool, au sein duquel cristallise le citranilide, mélangé de citrodianile. Par ébullition avec de l'ammoniaque aqueuse concentrée, on se débarrasse du citrodianile.

Propriétés. — Cet anilide cristallise dans l'alcool en prismes, presque insolubles dans l'eau, et sensiblement solubles dans l'alcool bouillant.

L'ammoniaque, même concentrée, est sans action à la température ordinaire et à l'ébullition ; mais en tube scellé à 165 degrés, elle transforme cet amide en acide citrodianilique.

ANILIDES D'ACIDES ALCALIS.

Parmi ces amides, on peut remarquer spécialement des dérivés de l'asparagine.

DIPHÉNYLASPARAGINE.

Éq... $C^{32}H^{16}Az^2O^6$.
At... $C^{16}H^{16}Az^2O^3 = CO^2H.C^2H^3(AzH^2).CO.Az(C^6H^5)^2$.

Formation. — La diphénylasparagine se forme en même temps que le phtalimide, quand l'ammoniaque réagit sur l'α-phtalyldiphénylasparagine, fusible à 112 degrés (Piutti, *Gaz. chim. ital.*, t. XVI, p. 14) :

At... $C^8H^4O^2{:}Az.C^2H^3(CO^2H).CO.Az(C^6H^5)^2 + AzH^3 = C^8H^4O^2.AzH + C^{16}H^{16}Az^2O^3$.

Propriétés. — Masses mamelonnées, fusibles en se décomposant à 230 degrés, insolubles dans l'éther, et peu solubles dans l'alcool.

Ce composé se conduit comme un corps indifférent, il se combine aux acides et aux bases.

PHÉNYLASPARAGINE.

Éq... $C^{20}H^{11}AzO^8$.

At... $C^{10}H^{11}AzO^4 = \begin{array}{l} CH^2 - COOH \\ | \\ CH - COOH \\ | \\ AzH(C^6H^5). \end{array}$

Elle a été préparée et étudiée par Piutti (*Gaz. chim. ital.*, t. XIV, p. 474).

PHÉNYLASPARAGINE-PHÉMYLIMIDE.

Éq... $C^{32}H^{14}Az^2O^4$.

At... $\begin{array}{l} CH^2.CO \\ | \\ CH.CO \\ | \\ AzHC^6H^5. \end{array} \Big\rangle Az.C^6H^5$

PHÉNYLASPARAGINE-DIANILIDE.

At.... $\begin{array}{l} CH^2.CO.AzH.C^6H^5 \\ | \\ CH.CO.AzH.C^6H^5 \\ | \\ AzH.(C^6H^5). \end{array}$

Ces deux composés ont été étudiés par Piutti (*Gaz. chim. ital.*, t. XIV, p. 474).

Formation et préparation. — Ils se forment tous deux quand on chauffe de l'asparagine et de l'aniline, on lave le produit à l'éther et on fait cristalliser dans l'alcool. C'est le phénylimide qui se sépare d'abord.

Propriétés. — Le phénylimide cristallise en petites aiguilles fusibles à 209 degrés. Le second composé, le dianilide, est en masses fusibles à 204-206 degrés.

ANILIDES D'ACIDES ALDÉHYDIQUES.

Parmi ces anilides il convient de remarquer le suivant :

ACIDE ANILGLYOXYLIQUE.

Éq... $C^{16}H^{7}AzO^{4}$.
At... $C^{8}H^{7}AzO^{2} = CH(Az.C^{6}H^{5}).CO^{2}H$.

Cet acide résulte de l'action réciproque de l'aniline et de l'acide glyoxylique étendu d'eau, les deux corps réagissant avec violence (Böttinger).

Un métal remplaçant H, on a un sel.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{6}BaAzO^{4}$, est jaune, très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool absolu.

Le *sel d'aniline* est $C^{16}H^{7}AzO^{4}.C^{12}H^{5}.AzH^{2}$.

L'acide anilglyoxylique, ou plus exactement son sel d'aniline, se déshydrate sous l'influence prolongée de l'eau bouillante ; d'où formation d'un *anhydride :*

$$2\,C^{16}H^{7}AzO^{4} - H^{2}O^{2} = C^{32}H^{12}AzO^{6}.$$

Cet anhydride est une poudre rouge, peu soluble dans l'eau bouillante et dans les liqueurs acides, facilement soluble dans l'eau de baryte bouillante, mais en régénérant l'acide.

ANILIDE DE L'ACIDE CROCONIQUE

CROCONODIANILIDE.

Éq... $C^{34}H^{12}Az^{2}O^{6}$.
At... $C^{17}H^{12}Az^{2}O^{3} = (OH)^{2}.C^{5}O[Az(C^{6}H^{5})]^{2}$.

Formation.—On chauffe de l'acide croconique avec 1 molécule d'aniline en présence d'alcool (Nietzki, Benckiser, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 772).

Propriétés. — Corps en fines aiguilles, d'un beau rouge minium. Cet amide est décomposable à la température où il fond. Ses solutions dans les dissolvants neutres sont incolores, il est soluble dans les alcalis.

La potasse alcoolique à chaud, le décompose en donnant de l'aniline et de l'acide croconique.

Chauffé avec de l'ammoniaque aqueuse, il donne de l'acide croconamique.

AMIDES DE L'ACIDE DÉHYDRACÉTIQUE.

A l'acide déhydracétique :

Éq... $C^{16}H^{8}O^{8}$,
At... $C^{8}H^{8}O^{4}$,

acide monobasique à fonction complexe, se rattachent un amide et un anilide.

L'*amide*, $C^{16}H^{7}O^{6}.AzH^{2}$, résulte de l'évaporation d'une solution ammoniacale de l'acide. Il est en aiguilles cristallines réunies en boules, fusibles à 208°,5, facilement sublimables sans décomposition même au-dessous de leur point de fusion. Corps soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude.

ANILIDE.

Éq... $C^{16}H^{7}O^{6}.AzH(C^{12}H^{5})$.
At... $C^{8}H^{7}O^{3}.AzH(C^{6}H^{5})$.

Formation. — On chauffe l'acide avec de l'aniline en excès. On enlève ensuite l'excès d'aniline avec un acide étendu.

Propriétés. — Le déhydracétanilide est en fines aiguilles blanches, fusibles à 115 degrés, il est non volatil seul, mais volatilisable sans décomposition en présence de vapeur d'eau. Il donne un chloroplatinate instable, et est très facilement décomposé par les acides concentrés, en aniline et acide déhydracétique (Oppenheim et Pfaff, Oppenheim et Precht).

II

BENZYLACÉTAMIDE.

Éq... $C^{18}H^{11}AzO^{2}$.
At... $C^{9}H^{11}AzO = C^{7}H^{7}.HAz.C^{2}H^{3}O$.

On obtient cet amide en maintenant longtemps à l'ébullition un mélange de benzylamine et d'acide acétique.

On l'obtient également en faisant réagir le chlorure benzylique sur deux molécules d'acétamide.

Au moyen de l'éther il donne des cristaux lamellaires, fusibles à

60-61 degrés, bouillant au-dessus de 300 degrés. Ils sont très solubles dans l'alcool et dans l'éther, et peu solubles dans l'éther de pétrole.

Amide d'une très grande stabilité, car les acides et les alcalis aqueux sont sur lui sans action.

La potasse alcoolique le décompose en donnant de la benzylamine et de l'acide acétique.

PARA-NITROBENZYLACÉTAMIDE.

Éq... $C^{18}H^{10}Az^2O^6$.
At... $C^9H^{10}Az^2O^3 = C^6H^4(AzO^2).CH^2.AzH.C^2H^3O$.

Formation. — On fait agir l'acide azotique fumant sur le benzylacétamide.

DIBENZYLOXAMIDE.

Éq... $C^{32}H^{16}Az^2O^4$.
At... $C^{16}H^{16}Az^2O^2 = C^2O^2 \begin{cases} AzH(CH^2.C^6H^5) \\ AzH(CH^2.C^6H^5). \end{cases}$

Cet amide est obtenu :

1° En chauffant l'éther diéthyl-oxalique et la benzylamine;

2° En chauffant l'acide chlorhydrique et le cyanure de benzylamine (Strakosch, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. V, p. 694).

Il cristallise dans l'alcool en houppes soyeuse. Ces cristaux fondent à 216 degrés; ils sont peu solubles dans l'alcool même à l'ébullition.

III

AMIDE FORMIQUE DE LA BENZHYDRYLAMINE

Éq... $C^{28}H^{13}AzO^2$.
At... $C^{14}H^{13}AzO = (C^6H^5)^2.CH.AzH.CHO$.

La benzhydrylamine $(C^{12}H^5)^2C^2H.AzH^2$, étant supposée combinée à l'acide formique et le sel perdant 1 molécule d'eau, on aurait un composé de la formule par laquelle on a représenté l'amide formique de la benzhydrylamine. Pratiquement on opère autrement.

Formation. — On chauffe à 200-250 degrés, pendant quatre à cinq heures, 1 partie de benzophénone et 1,5 partie de formiate d'ammoniaque bien sec, la réaction est :

$$(C^{12}H^5)^2C^2O^2 + 3\,C^2HAzH^4O^4 = C^{28}H^{13}AzO^2 + C^2(AzH^4)^2O^6 + C^2O^2 + 2\,H^2O^2.$$

Ce corps a été étudié par Leuckart et Bach (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 2129).

Propriétés. — Cet amide cristallise dans l'alcool en prismes épais, fusibles à 132 degrés, supportant sans altération une chaleur plus élevée, et volatils sans décomposition au-dessus de 360 degrés.

L'acide chlorhydrique en dissolution alcoolique décompose cet amide en acide formique et en benzhydrylamine.

L'urée composée de la benzhydrylamine est :

$$\text{Éq...}\ C^{28}H^{14}Az^{2}O^{2}.$$
$$\text{At...}\ CO\left\langle\begin{matrix}AzH(C^{6}H^{5})^{2}\\ AzH^{2}.\end{matrix}\right.$$

Elle est fusible à 143 degrés (*loc. cit.*, p. 2130).

IV

TOLUIDES.

Les combinaisons des toluidines et des acides ont étudiées déjà : voy. *Encyclopédie chimique*, t. VIII, *Chimie organique*, 6e fascicule, *Alcalis organiques*. Première section : alcalis organiques artificiels ; deuxième partie : série aromatique, par M. E. Bourgoin.

On trouvera donc la description des toluides dans ce volume de l'*Encyclopédie*. Indiquons spécialement :

Formo-ortho-toluides et ses dérivés, p. 526 ;
Acéto-toluide, acétobromotoluide, etc., p. 526 à 529 ;
Acéto-méta-toluide, p. 556 ;
Oxalyl-toluide, p. 530 ;
Malonyl-toluide, succinyl-toluide, p. 530 à 532 ;
Tolyl-guanidines, p. 537 à 539 ;
Para-toluides, p. 594, etc.

V

AMIDES DE LA NAPHTYLAMINE. NAPHTALIDES.

DÉRIVÉS ACIDES DE L'α-NAPHTYLAMINE

FORMONAPHTALIDE.

$$\text{Éq...}\ C^{22}H^{9}AzO^{2}.$$
$$\text{At...}\ C^{11}H^{9}AzO = CHO.AzH(C^{10}H^{7}).$$

Syn. — *Naphtylformamide.*

Formation. — 1° On l'obtient, en même temps que de l'oxalyl-naphtalide, en chauffant à 200 degrés l'acide α-naphtylaminoxalique (Zinin, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVIII, p. 229);

2° On fait agir l'ammoniaque sur le chlorure naphtoïque ;

3° On dissout l'α-cyanonaphtaline dans la soude alcoolique et on précipite par l'eau.

Préparation. — Le formonaphtalide étant produit, comme il vient d'être dit, après refroidissement, on traite la masse par l'alcool, et le formonaphtalide seul passe en dissolution.

Au lieu d'employer ce procédé, on peut avec avantage faire agir la chaleur sur un mélange de naphtylamine et d'acide formique (Tobias).

Propriétés. — Amide obtenu par l'eau en longues aiguilles, fusibles à 132°,5-138°,5, facilement solubles dans l'eau bouillante.

ACÉTONAPHTALIDE.

Éq... $C^{24}H^{11}AzO^2$.
At... $C^{12}H^{11}AzO = C^2H^3O.AzH(C^{10}H^7)$.

Formation. — Amide obtenu avec l'α-naphtol et l'acétate d'ammoniaque.

Préparation. — On chauffe à la température de l'ébullition pendant quatre à cinq jours 40 parties d'α-naphtylamine et 50 parties d'acide acétique. Après ce temps, on lave à l'eau froide et on fait cristalliser au moyen de l'eau bouillante (Liebermann).

Propriétés. — Cristaux fusibles à 159 degrés, assez solubles dans l'eau bouillante et très solubles dans l'alcool. A cet amide se rattache l'amide qui en diffère par substitution de Cl à H dans le groupe acétique. Cet amide, le *chloracétonaphtalide :*

Éq... $C^{24}H^{10}ClAzO^2$,
At... $C^{12}H^{10}ClAzO$,

se prépare comme l'acétonaphtalide en employant dans la préparation le chlorure chloracétique (Tommasi).

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles, fusibles à 161 degrés, solubles dans l'alcool bouillant.

SULFACÉTONAPHTALIDE.

Éq... $C^{24}H^{11}AzS^2$.
At... $C^{12}H^{11}AzS$.

Amide de même formule que l'amide acétique en supposant O^2 remplacé par S^2, ou en at. O par S.

Il se forme, en chauffant à 100 degrés, le sulfure de carbone et l'α-naphtyléthénylamidine (Bernthsen, Trompetter).

Tables cristallines, fusibles à 95°,5-96 degrés.

Les réducteurs transforment cet amide sulfuré en éthylnaphtylamine.

ACÉTOCHLORONAPHTALIDE.

Éq... $C^{24}H^{10}ClAzO^{2}$.
At... $C^{12}H^{10}ClAzO = C^{2}H^{3}O.AzH(C^{10}H^{6}Cl)$.

Amide isomère avec le chloracétonaphtalide.

Il s'obtient en chauffant la naphtylamine chlorée, fusible à 98 degrés, avec l'acide acétique (Seidler).

Aiguilles, fusibles à 184 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

ACÉTO-BROMO-NAPHTALIDE.

Éq... $C^{24}H^{10}BrAzO^{2}$.
At... $C^{12}H^{10}BrAzO = C^{2}H^{3}O.AzH(C^{10}H^{6}Br)$.

Il est évident pour cet amide bromé, comme pour l'amide chloré précédent, qu'on peut supposer des isomères en admettant la possibilité d'une position variable pour Br dans le groupement graphique qui représenterait la naphthylamine bromée. On connaît en effet deux acéto-bromonaphtylamides, un amide métadérivé et un para-dérivé :

1° *Dérivéméta.*

Az : Br = 1 : 3.

Il est formé par action de l'anhydride acétique sur la méta-bromo-α-naphtylamine (Meldola).

Aiguilles fusibles à 187 degrés.

2° *Dérivé para.*

AzH : Br = 1 : 4.

Formation. —Amide obtenu quand le brome réagit à froid sur une solution acétique d'α-acétonaphtalide (Meldola).

Préparation. — On triture 100 grammes d'acéto-α-naphtalide avec de l'eau, on y ajoute une solution de 30 grammes de brome dans 70 grammes de lessive des savonniers (lessive à 30 pour 100).

Ensuite, peu à peu, en agitant, on verse 75 grammes d'acide chlorhydrique à 26 pour 100. Le précipité est séparé par succion, chauffé en présence d'eau et cristallisé dans l'alcool (Prager).

Propriétés. — Dans l'alcool, cet amide cristallise en longues aiguilles, fusibles à 193 degrés (Rother).

Amide insoluble dans l'eau bouillante, soluble pour l'alcool bouillant.

La potasse le transforme en para-bromonaphtylamine, fusible à 94 degrés.

ACÉTO-DIBROMONAPHTALIDE.

Éq... $C^{24}H^{9}Br^{2}AzO^{2}$.
At... $C^{2}H^{3}O.AzH(C^{10}H^{5}Br^{2})$.

On connaît deux isomères :

1° *Dérivé para.*

On dissout l'acéto-para-bromonaphtalide dans 20 parties d'acide acétique, on ajoute 1 molécule de brome et des traces d'iode ; on laisse assez longtemps en contact, on précipite par l'eau ; le précipité est séparé et on le fai cristalliser dans la benzine (Meldola).

Propriétés. — Amide cristallisant dans la benzine.

Aiguilles, fusibles à 225 degrés, très peu solubles dans le sulfure de carbone, passablement solubles dans la benzine et très solubles dans l'alcool, le chloroforme et l'acide acétique.

La soude caustique le transforme en une dibromonaphtylamine fusible à 118-119 degrés.

2° *Dérivé* (?).

On additionne de brome une solution acétique de méta-bromo-α-acétonaphtalide (AzH : Br = 1 : 3).

Il fond à 221 degrés.

La soude caustique concentrée donne avec cet amide une dibromonaphtylamine, fusible à 101-102 degrés.

ACÉTO-PARA-IODO-α-NAPHTALIDE.

Éq... $C^{24}H^{10}IAzO^{2}$.
At... $C^{2}H^{3}O.AzH(C^{10}H^{6}I)$.

AzH : I = 1 : 4.

On réduit la para-iodonitronaphtaline par le zinc et l'acide acétique. De cette réduction résulte une para-iodonaphtylamine qu'on chauffe à l'ébullition avec de l'anhydride acétique (Meldola).

L'amide iodé obtenu cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 196 degrés.

ACÉTO-NITRONAPHTALIDE.

Éq... $C^{24}H^{10}Az^{2}O^{6}$.
At... $C^{12}H^{10}Az^{2}O^{3} = C^{2}H^{3}O.AzH(C^{10}H^{6}.AzO^{2})$.

Formation. — On additionne d'acide azotique une solution acétique saturée d'α-acétonaphtalide.

Préparation. — On prend 100 grammes d'α-acétonaphtalide qu'on fait dissoudre dans 600 grammes d'acide azotique, et on additionne peu à peu cette dissolution bien refroidie d'un mélange de 45 grammes d'acide azotique à 1,54 et de 40 grammes d'acide acétique ; on laisse en contact deux jours. Des masses cristallines se séparent ; elles sont constituées par une combinaison d'ortho et de para-acétonitronaphtalide ; plus tard le dérivé para se dépose à l'état de pureté, on peut le séparer mécaniquement.

Quant à la combinaison d'orthodérivé et de paradérivé, on la dissout dans l'alcool bouillant, on ajoute 1 molécule de potasse, dissoute dans de l'eau, et on chauffe au bain-marie ; le dérivé para est alors décomposé. La saponification donne de la para-nitronaphtylamine, qui cristallise, tandis que l'ortho-acétonitronaphtalide reste en dissolution (Lellman, Remy).

Propriétés de ces composés. — 1° *Dérivé ortho.* — Aiguilles jaunes, fusibles à 199 degrés, passablement solubles dans l'alcool et très solubles dans l'acide acétique.

Amide résistant bien à l'acide azotique, et transformé par l'hydrogène naissant, soit par l'étain et l'acide chlorhydrique, en naphtyléthylènamidine.

2° *Dérivé para.* — C'est le produit dominant de la préparation.

Aiguilles fusibles à 190 degrés.

La potassse alcoolique donne en agissant sur lui de l'α-nitronaphtol et de l'acide acétique.

3° *Combinaison du dérivé ortho et du dérivé para.* — La combinaison se fait molécule à molécule ; les cristaux formés fondent à 171 degrés.

On n'arrive pas au moyen de dissolvants neutres à effectuer la séparation de de l'ortho et du para dérivé.

DIACÉTO-NITRONAPHTALIDE.

Éq... $C^{28}H^{12}Az^{2}O^{8}$.
At... $C^{14}H^{12}Az^{2}O^{4} = C^{10}H^{6}(AzO^{2}).Az(C^{2}H^{3}O)^{2}$.

On connaît deux isomères, l'ortho-nitrodérivé et le para-nitrodérivé.

1° *Ortho-nitrodérivé.*

On fait réagir à 140 degrés l'ortho-nitro-α-naphtylamine et l'anhydride acétique (Lellmann, Remy, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 807).

Prismes jaunes, tricliniques, obtenus dans l'acide acétique, fusibles à 115 degrés, donnant à l'ébullition, avec l'ammoniaque alcoolique, un *dérivé monoacétylé*, dont la formule est :

$$\text{Éq...}\ C^{20}H^{6}(AzO^{4}).AzH(C^{4}H^{3}O^{2}).$$
$$\text{At...}\ C^{10}H^{6}(AzO^{2}).Az\begin{cases}H\\C^{2}H^{3}O.\end{cases}$$

Ce corps fond à 190 degrés.

2° *Para-nitrodérivé.*

On chauffe à 140 degrés la para-nitro-α-naphtylamine et l'anhydride acétique (Lellmann, Remy).

Aiguilles jaunes prismatiques, fusibles à 144 degrés.

Avec l'ammoniaque alcoolique à l'ébullition, il donne le même dérivé que l'ortho, le corps formé a même formule et même point de fusion.

ACÉTO-DINITRONAPHTALIDE.

$$\text{Éq...}\ C^{24}H^{9}Az^{3}O^{10}.$$
$$\text{At...}\ C^{12}H^{9}Az^{3}O^{5} = C^{2}H^{3}O.Az\begin{cases}H\\C^{10}H^{5}(AzO^{2})^{2}.\end{cases}$$

Formation.— 1° On chauffe une solution acétique d'α-acétonaphtalide et de l'acide azotique fumant (Liebermann, Lellmann).

2° On amène à cristallisation le benzoyldinitronaphtalide dans l'acide acétique (Ebell, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCVIII, p. 330).

Préparation. — On ajoute progressivement 2 molécules d'acide azotique, de densité égale à 1,5, préalablement étendu avec de l'acide acétique, dans une solution acétique chaude d'α-acétonaphtalide. Quand la réaction est terminée, on précipite l'acétodinitronaphtalide par addition d'eau (Meldola).

Propriétés. — Grandes aiguilles jaunâtres, fusibles à 247 degrés (Lellmann), à 250°,5 (Ebell), peu solubles dans l'eau bouillante, la plupart des dissolvants neutres et l'acide acétique, très solubles dans l'alcool bouillant (Rother).

Une lessive de soude bouillante décompose cet amide en ammoniaque, acide acétique, et α-dinitronaphtol. L'ammoniaque alcoolique à chaud donne de l'acide acétique et de la dinitronaphtylamine.

ACÉTOBROMO-NITRONAPHTALIDE.

Éq... $C^{24}H^9BrAz^2O^6$.
At... $C^{12}H^9BrAz^2O^3 = C^2H^3O.Az\langle^{H}_{C^{10}H^5Br(AzO^2)}$.

On connaît deux isomères, l'un dérivant de la para-bromonaphtylamine, l'autre de la para-nitronaphtylamine.

1° *Dérivé de la para-bromonaphtylamine.*

AzH : AzO² : Br = 1 : 2 : 4.

On opère en chauffant une solution acétique saturée d'acéto-para-bromonaphtalide avec l'acide azotique fumant ; on chauffe à 60-70 degrés (Liebermann).

Longues aiguilles jaune clair, fusibles à 229 degrés.

Ces cristaux donnent par ébullition, avec une lessive de soude concentrée de l'ammoniaque et du bromonitronaphtol.

Avec l'ammoniaque alcoolique chaude, on a de la bromonitronaphtylamine.

2° *Dérivé de la para-nitronaphtaline.*

AzH : Br : AzO² = 1 : 2 : 4.

On fait agir le brome sur l'acéto-para-nitronaphtalide (Meldola).

Ce corps cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, jaune clair, fusibles à 225 degrés.

ACÉTO-IODO-NITRONAPHTALIDE.

Éq... $C^{24}H^9IAz^2O^6$.
At... $C^{12}H^9IAz^2O^3 = C^2H^3O.Az\langle^{H}_{C^{10}H^5I(AzO^2)}$.

AzH : AzO² : I = 1 : 2 : 4.

On chauffe pendant deux heures une solution acétique saturée d'acéto-para-iodo-α-naphtalide, avec 2 molécules d'acide azotique de densité 1,42. On chauffe à 70-80 degrés (Meldola).

L'amide formé cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune-paille, fusibles à 235-236 degrés, et donnant par ébullition avec une lessive de potasse de l'iodo-nitronaphtol.

MÉTHYLACÉTYLNAPHTALIDE.

Éq... $C^{26}H^{13}AzO^{2}$.

At... $C^{13}H^{13}AzO = C^{2}H^{3}O.Az \langle {CH^{3} \atop C^{10}H^{7}}$.

On chauffe à l'ébullition de la méthylnaphtylamine et de l'anhydride acétique (Landshoff).

Ce corps cristallise dans l'eau en petits prismes, fusibles à 90-91 degrés, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

PHÉNYLACÉTYLNAPHTALIDE.

Éq... $C^{36}H^{15}AzO^{2}$.

At... $C^{18}H^{15}AzO = C^{2}H^{3}O.Az \langle {C^{6}H^{5} \atop C^{10}H^{7}}$.

Composé obtenu par Streiff (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCIX, p. 154).

Il cristallise en masses irrégulières, fusibles à 115 degrés, peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool, la benzine et le chloroforme.

ACÉTYL-DINAPHTALIDE.

Éq... $C^{44}H^{17}AzO^{2}$.

At... $C^{22}H^{17}AzO = C^{2}H^{3}O.Az \langle {C^{10}H^{7} \atop C^{10}H^{7}}$.

Pour l'obtenir, on fait réagir de l'$\alpha\alpha$-dinaphtylamine et le chlorure acétique (Benz).

Amide cristallisant dans l'alcool en petites aiguilles jaunâtres, groupées en étoiles. Elles fondent à 217 degrés.

ACIDE NAPHTYLOXAMIQUE.

Éq... $C^{24}H^{9}AzO^{6}$.

At... $C^{12}H^{9}AzO^{3} = C^{2}O^{2} \langle {OH \atop AzH(C^{10}H^{7})}$.

Pour former cet amide acide, on fait réagir à l'ébullition l'éther diéthyloxalique et l'α-naphtalamine.

Dans cette opération, l'éther éthylique de l'acide naphtyloxamique prend naissance; mais, si l'on prend soin d'ajouter de l'alcool avant d'effectuer la réaction, c'est du naphtyloxamate de naphtylamine qui se forme. De ce sel

il est toujours possible de dégager l'acide (Ballo, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VI, p. 247).

Propriétés. — L'acide napthyloxamique cristallise en fines aiguilles, fusibles en se décomposant à 180 degrés, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'éther et bien plus solubles dans l'alcool.

C'est un acide monobasique.

Les principaux sels sont les suivants :

Sel de potasse, $C^{24}H^{8}KAzO^{6}$.— Sel cristallisable.

Sel de chaux, $C^{24}H^{8}CaAzO^{6}$. — Il se sépare à l'état de précipité cristallisé.

Sel de baryte, $C^{24}H^{8}BaAzO^{6}$. — Sel pulvérulent, cristallin, très difficilement soluble dans l'eau.

Sel de naphtylamine, $C^{24}H^{9}AzO^{6}C^{20}H^{9}Az$. — Il cristallise en aiguilles, fusibles en se décomposant à 150 degrés. Ce sel est assez soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone.

L'éther éthylique de l'acide napthyloxamique, ou *naphtyloxamate d'éthyle :*

$$\text{Éq...}\ C^{28}H^{13}AzO^{6},$$
$$\text{At...}\ C^{2}O^{2}\begin{cases} O.C^{2}H^{5} \\ AzH.C^{10}H^{7}, \end{cases}$$

se forme dans les conditions indiquées à propos de la formation de l'acide naphtyloxamique.

Il cristallise dans l'alcool, en aiguilles, fusibles à 106 degrés, solubles facilement dans le chloroforme et le sulfure de carbone. Il est peu soluble dans l'éther.

OXALYLNAPHTALIDE.

$$\text{Éq...}\ C^{44}H^{16}Az^{2}O^{4}.$$
$$\text{At...}\ C^{22}H^{16}Az^{2}O^{2} = C^{2}O^{2}\begin{cases} AzH.C^{10}H^{7} \\ AzH.C^{10}H^{7}. \end{cases}$$

On l'obtient en chauffant à 210 degrés de l'oxalate d'α-naphtylamine ; il se produit en même temps du formonaphtalide (Zinin).

Il cristallise dans l'alcool en petites écailles, fusibles à 200 degrés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à l'ébullition.

Sous l'influence d'une forte chaleur, il donne de l'oxyde de carbone et du carbonaphtalide.

SUCCINONAPHTILE.

Éq... $C^{28}H^{11}AzO^4$.
At... $C^{14}H^{11}AzO^2 = C^4H^4O^2 : Az.C^{10}H^7$.

Formation. — Cet imide se forme quand on chauffe molécules égales d'acide succinique et de naphtylamine.

Préparation. — On chauffe un mélange d'acide succinique et de naphtylamine, mélange opéré à poids moléculaires égaux; on chauffe à 100 degrés. Après action de la chaleur pendant douze heures, on lave le produit d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec une solution faible de carbonate de soude.

Finalement on traite par l'alcool bouillant. Le succinonaphtile passe en dissolution, tandis que le succinonaphtalide qui l'accompagne ne se dissout point (Hübner).

Aiguilles fusibles à 152 degrés, assez difficilement solubles dans l'alcool.

SUCCINO-DINITRONAPHTILE.

Éq... $C^{28}H^9Az^3O^{12}$.
At... $C^{14}H^9Az^3O^6 = C^4H^4O^2 : Az.C^{10}H^5(AzO^2)^2$.

Il s'obtient en projetant l'amide précédent dans de l'acide azotique de densité égale à 1,5 (Hübner).

Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaune terne, qui se décomposent à 250 degrés.

Ce corps est à peine soluble dans l'eau et dans l'alcool; il se dissout un peu dans l'acide acétique.

SUCCINO-NAPHTALIDE.

Éq... $C^{48}H^{20}Az^2O^4$.
At... $C^{26}H^{20}Az^2O^2 = C^4H^4O^2 \begin{cases} AzH.C^{10}H^7 \\ AzH.C^{10}H^7. \end{cases}$

Les conditions de sa formation sont indiquées à la préparation du succinonaphtile.

Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles très fines, fusibles en se décomposant à 285 degrés, à peine solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'acide acétique.

SUCCINO-TÉTRANITRONAPHTALIDE.

Éq... $C^{48}H^{16}Az^{6}O^{20}$.

At... $C^{24}H^{16}Az^{6}O^{10} = C^{4}H^{4}O^{2} \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^{10}H^{5}(AzO^{2})^{2} \\ AzH.C^{10}H^{5}(AzO^{2})^{2}. \end{array} \right.$

De l'acide acétique cristallisable, maintenu solide par refroidissement, et du succinonaphtalide, sont additionnés d'acide azotique à 1,5, tandis que la dissolution s'effectue.

On laisse en contact quelques heures, et on ajoute de l'eau qui précipite la liqueur. Le précipité est chauffé avec de l'acide acétique qui dissout l'amide tétranitré, tandis qu'un autre amide octonitré formé en même temps reste insoluble (Hübner).

Il cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles très délicates, jaunâtres, fusibles en se décomposant à 225 degrés.

Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

SUCCINO-OCTONITRONAPHTALIDE.

Éq... $C^{48}H^{12}Az^{10}O^{36}$.

At... $C^{24}H^{12}Az^{10}O^{18} = C^{4}H^{4}O^{2} \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^{10}H^{3}(AzO^{2})^{4} \\ AzH.C^{10}H^{3}(AzO^{2})^{4}, \end{array} \right.$

Ce composé est une masse jaunâtre, constituée par des cristaux microscopiques, fusible en se décomposant à 256 degrés, insoluble dans l'acide acétique bouillant.

ACIDE CITRODINAPHTYLAMIQUE.

Éq... $C^{52}H^{22}Az^{2}O^{10}$.

At... $C^{26}H^{22}Az^{2}O^{5} = C^{3}H^{4} \left\langle \begin{array}{l} OH \\ CO^{2}H \\ CO.AzH.C^{10}H^{7} \\ CO.AzH.C^{10}H^{7}, \end{array} \right.$ ou $C^{3}H^{4} \left\langle \begin{array}{l} OH \\ CO^{2}H \\ (CO.AzH.C^{10}H^{7})^{2}, \end{array} \right.$

ou $OH.C^{3}H^{4}(CO^{2}H)(CO.AzH.C^{10}H^{7})^{2}$.

Pendant six heures on chauffe à 160 degrés le citrodinaphtylamide avec de l'ammoniaque concentrée (Hecht).

Amide cristallisant dans l'alcool en aiguilles très petites, fusibles à 149 degrés.

Acide monobasique.

Le *sel d'argent* $C^{52}H^{21}AgAz^{2}O^{10}$ est difficilement soluble dans l'eau.

CITRODINAPHTYLAMIDE.

Éq... $C^{52}H^{20}Az^{2}O^{8}$.

At... $C^{26}H^{20}Az^{2}O^{4} = OH.C^{3}H^{4}(CO.AzH.C^{10}H^{7}) \langle$ CO.Az.$C^{10}H^{7}$ / CO.

On chauffe pendant plusieurs heures à 140-150 degrés de l'acide citrique et de l'α-naphtylamine (Hecht).

Il cristallise dans la benzine en lamelles à six pans, fusibles à 194 degrés, très solubles dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique et l'acétone, insolubles dans l'acide chlorhydrique.

CITROTRINAPHTYLAMIDE.

Éq... $C^{72}H^{29}Az^{3}O^{8}$.
At... $C^{36}H^{29}Az^{3}O^{4} = OH.C^{3}H^{4}.(CO.AzH.C^{10}H^{7})^{3}$.

On chauffe le citrodinaphtylamide à 160-170 degrés avec de l'α-naphtylamine (Hecht).

Prismes microscopiques fusibles à 129 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Cet amide présente une très grande stabilité, car il n'est décomposé ni par les acides ni par les alcalis à la température de l'ébullition.

ACIDE α-NAPHTALIDIQUE.

On connaît l'*éther éthylique de α-naphtylamine-α-cyanopropionique :*

Éq... $C^{32}H^{16}Az^{2}O^{4}$.
At .. $CH^{3}.C(CAz)(AzH.C^{10}H^{7}).CO^{2}.C^{2}H^{5}$.

Il se forme quand on chauffe pendant deux heures environ à 80 degrés l'éther éthyle α-cyanolactique et l'a-naphtylamine (Gerson, *Ber.*, t. XIX, p. 2968).

Cet éther cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 134 degrés.

Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans la benzine.

ÉTHER ÉTHYL-α-NAPHTYLAMIDOSUCCINAMIQUE.

Éq... $C^{32}H^{18}Az^{2}O^{6}$.
At... $C^{16}H^{18}Az^{2}O^{3} = CH^{3}.C(CO.AzH^{2}).(AzH.C^{10}H^{7}).CO^{2}.C^{2}H^{5}$.

Préparation. — On dissout dans l'acide sulfurique l'éther éthyl-α-naphtylamine-α-cyanopropionique; on évapore pendant vingt-quatre heures avec de l'eau et on neutralise par l'ammoniaque (Gerson).

Propriétés. — Aiguilles longues, fusibles à 159 degrés, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, avec une belle fluorescence verte; facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther.

DÉRIVÉS ACIDES DE LA β-NAPHTYLAMINE

FORMONAPHTALIDE.

Éq... $C^{22}H^{9}AzO^{2}$.
At... $CHO.AzH.C^{10}H^{7}$.

Formation. — On fait digérer de l'éther éthylformique, de la β-naphtylamine et de l'alcool (Cosiner).

Préparation. — On peut, pour préparer cet amide, chauffer 2 parties de naphtylamine avec 1,5 partie d'acide formique, de densité égale à 1,2 (Liebermann, Jacobsen).

Propriétés. — Lamelles cristallines, fusibles à 129 degrés, très solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme; moins solubles dans l'éther, peu solubles dans l'eau bouillante.

ACÉTONAPHTALIDE.

Éq... $C^{24}H^{11}AzO^{2}$.
At... $C^{2}H^{3}O.AzH.C^{10}H^{7}$.

Chauffez à 270-280 degrés le β-naphtol avec de l'acide acétique et de l'acétate d'ammoniaque (Merz, Weith).

Il est obtenu au moyen de l'alcool en cristaux lamellaires, fusibles à 132 degrés (Cosiner); cet amide est peu stable, car, chauffé à l'ébullition avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique ou avec de l'acide chlorhydrique à 6 pour 100, il se décompose; la décomposition est plus facile à effectuer avec les acides dilués qu'avec les alcalis.

Chauffé à 270-280 degrés avec le β-naphtol, il donne de la dinaphtylamine.

ACÉTO-BROMONAPHTALIDE.

Éq... $C^{24}H^{10}BrAzO^{2}$.
At... $C^{2}H^{3}O.AzH.C^{10}H^{6}Br$.

On fait agir le brome sur l'acéto-β-naphtalide (Cosiner).

Aiguilles fusibles à 134-135 degrés.

Quand on traite par l'anhydride acétique la méta-bromo-naphtylamine, on obtient de l'*acéto-méta-bromonaphtalide*,

$$AzH : Br = 2 : 4,$$

qui est en aiguilles, fusibles à 186°,5.

ACÉTO-DIBROMONAPHTALIDE.

Éq... $C^{24}H^{9}Br^{2}AzO^{2}$.
At... $C^{2}H^{3}O.AzH.C^{10}H^{5}Br^{2}$.

On fait réagir à froid 1 molécule de brome sur une solution acétique d'acéto-m-bromonaphtalide (Meldola).

Il cristallise en aiguilles dans l'alcool. Elles fondent à 221-222 degrés; une lessive de soude concentrée transforme cet amide en bromonaphtylamine, fusible à 105 degrés.

ACÉTO-TÉTRABROMONAPHTALIDE.

Éq... $C^{24}H^{7}Br^{4}AzO^{2}$.
At... $C^{2}H^{3}O.AzH.C^{10}H^{3}Br^{4}$.

Corps formé par action à chaud du brome sur une solution acétique d'acétobromonaphtalide (Meldola).

Il est en très petites aiguilles, fusibles à 138 degrés, excessivement solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid.

Amide stable en présence des alcalis, car les lessives alcalines ne le décomposent pas même quand on chauffe.

α-ACÉTONITRONAPHTALIDE.

Éq... $C^{24}H^{10}Az^{2}O^{6}$.
At... $C^{12}H^{10}Az^{2}O^{3} = C^{2}H^{3}O.AzH.C^{10}H^{6}(AzO^{2})$.

$$AzH : AzO^{2} = 2 : 1.$$

Formation. — Amide nitré résultant de l'action de l'acide azotique sur l'acétonaphtalide.

Préparation. — Pour obtenir l'α-acétonitronaphtalide, on verse par gouttes, et en ayant soin de refroidir de l'acide azotique fumant, 2gr,25, dans un mélange de 4gr,5 d'acéto-β-naphtalide et d'acide acétique, 6 grammes; on abandonne pendant une journée dans un endroit froid, on filtre pour séparer les cristaux formés, on les lave à l'éther et on les fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool (Liebermann, Jacobson).

Propriétés. — Amide en cristaux aiguillés jaunes ou en prismes jaunes. Ils fondent à 123°,5, sont un peu solubles dans l'eau bouillante, facilement solubles dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique, mais moins solubles dans l'éther et la ligroïne.

Les lessives concentrées de potasse dissolvent facilement cet amide et le décomposent très rapidement en nitronaphtylamine et acide azotique. Avec la lessive de soude, on a de l'ammoniaque et du nitro-β-naphtol.

Le chlorure d'étain donne une amidine :

Éq... $C^{20}H^{6}Az^{2}.C^{2}.C^{2}H^{3}$.
At... $C^{10}H^{6}Az^{2}.C.CH^{3}$.

ACÉTYLPHÉNYLNAPHTALIDE.

Éq... $C^{36}H^{15}AzO^{2}$.
At... $C^{2}H^{3}O.Az\begin{cases}C^{10}H^{7}\\C^{6}H^{5}\end{cases}$.

Formation. — Pour l'obtenir, on fait réagir l'anhydride acétique et la phényl-β-naphtylamine (Streiff).

Propriétés. — Cet alcalamide est obtenu en cristaux au moyen de l'éther. Ils fondent à 93 degrés, sont très solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther et l'acide acétique.

ACÉTO-PARA-TOLYLNAPHTALIDE.

Éq... $C^{38}H^{17}AzO^{2}$.
At... $C^{2}H^{3}O.Az\begin{cases}C^{10}H^{7}\\C^{7}H^{7}\end{cases}$.

On fait réagir l'anhydride acétique et la para-tolylnaphtylamine (Friedländer). Cet amide cristallise dans un mélange d'eau et d'alcool en aiguilles courtes et épaisses, fusibles à 85 degrés, assez solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

ACÉTODINAPHTALIDE.

Éq... $C^{44}H^{17}AzO^{2}$.
At... $C^{22}H^{17}AzO = C^{2}H^{3}O.Az\begin{cases}C^{10}H^{7}\\C^{10}H^{7}\end{cases}$.

Les deux dérivés suivants ont été étudiés par Benz :

1° α-β-*dérivé*.

Il est obtenu par l'α-β-dynaphtylamine et le chlorure acétique.

Il cristallise dans l'éther de pétrole ou dans la benzine en aiguilles épaisses, groupées en étoiles.

Cristaux fusibles à 124°,5-125 degrés.

2° ββ-*dérivé*.

Il est obtenu par la ββ-dinaphtylamine et le chlorure acétique.

Il se sépare d'un mélange de benzine et d'éther de pétrole en petites aiguilles ou en mamelons cristallins, fusibles à 114-115 degrés, excessivement solubles à chaud dans la benzine, l'alcool et l'éther, sensiblement solubles dans la ligroïne.

GLYCOLYLNAPHTALIDE.

Éq... $C^{44}H^{18}Az^2O^2$.

At... $C^{22}H^{18}Az^2O = C^2H^2O \begin{cases} AzH.C^{10}H^7 \\ AzH.C^{10}H^7 \end{cases}$.

On fond 1 molécule d'acide chloracétique et 3 molécules de β-naphtalidine (Cosiner).

Cristallisé dans l'alcool, il est en lamelles jaune clair, fusibles à 170 degrés.

ACIDE CITRODINAPHTYLAMIQUE.

Éq... $C^{52}H^{22}Az^2O^{10}$.

At... $C^{26}H^{22}Az^2O^5 = OH.C^3H^4(CO^2H)(CO.AzH.C^{10}H^7)^2$.

On chauffe pendant plusieurs heures à 160 degrés du citrodinaphtylamide avec un excès d'ammoniaque concentrée (Hecht).

Cristallisé dans l'alcool, il est en aiguilles fines et microscopiques, fusibles à 172 degrés et insolubles dans l'eau.

CITRODINAPHTYLAMIDE.

Éq... $C^{52}H^{20}Az^2O^8$.

At... $OH.C^3H^4(CO.AzH.C^{10}H^7) \begin{cases} CO.Az.C^{10}H^7 \\ CO \end{cases}$.

On chauffe pendant plusieurs heures à 140-150 degrés 1 molécule d'acide citrique et 3 molécules de β-naphtylamine (Hecht).

Il cristallise dans l'acide acétique en lamelles à six pans, fusibles à 233 degrés.

Elles sont insolubles dans l'eau et dans les acides, passablement solubles dans l'alcool.

CITROTRINAPHTYLAMIDE.

Éq... $C^{72}H^{29}Az^{3}O^{8}$.

At... $C^{36}H^{29}Az^{3}O^{4} = OH.C^{3}H^{4} \begin{cases} CO.AzH.C^{10}H^{7} \\ CO.AzH.C^{10}H^{7} \\ CO.AzH.C^{10}H^{7}. \end{cases}$

On chauffe à 150-160 degrés le citrodinaphtylamide avec 1 molécule de β-naphtylamine (Hecht).

Prismes microscopiques fusibles à 215 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool.

Amide stable, car il résiste même à chaud à l'action des acides ou des alcalis.

ACIDE NAPHTYL-β-IMIDOBUTYRIQUE.

Éq... $C^{28}H^{13}AzO^{4}$.

At... $C^{14}H^{13}AzO^{2} = C^{10}H^{7}.Az : C(CH^{3}).CH^{2}.COOH$.

Préparation. — Cet acide, de même que son naphtalide, s'obtient quand on chauffe à 150-180 degrés la β-naphtylamine avec de l'éther éthyl-acétacétique (Knorr).

On lave à l'alcool le produit de la réaction, puis on le dissout dans la benzine bouillante.

Pendant le refroidissement, le naphtalide cristallise et l'acide imidé reste en dissolution.

Propriétés. — Il cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 92 degrés.

Chauffé avec l'acide chlorhydrique, il se décompose avec formation de naphto-γ-oxyquinaldine.

NAPHTALIDE.

Éq... $C^{48}H^{20}Az^{2}O^{2}$.

At... $C^{24}H^{20}Az^{2}O = C^{10}H^{7}.Az : C(CH^{3}).CH^{2}.CO.AzH(C^{10}H^{7})$.

Il se forme en même temps que l'acide précédent.

Propriétés. — Le naphtalide cristallise dans la benzine en aiguilles fusibles à 200 degrés. Ces cristaux sont à peu près insolubles dans les dissolvants ordinaires. L'acide chlorhydrique, même très faible (à 4 pour 100), décompose cet amide à l'ébullition en naphtylamine et en acide naphtylimidobutyrique. L'acide chlorhydrique concentré donne de la naphto-oxyquinaldine.

VI

DÉRIVÉS ACIDES DE L'AMIDODIPHÉNYLE

FORMYLAMIDODIPHÉNYLE.

Éq... $C^{26}H^{11}AzO^2$.
At... $C^{12}H^9.AzH.CHO$.

Théoriquement résulte de la combinaison de l'amidodiphényle et de l'acide formique avec élimination de 1 molécule d'eau :

$$\underbrace{C^{24}H^{11}Az}_{\text{Amido-diphényle.}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide formique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^{26}H^{11}AzO^2}_{\text{Formylamido-diphényle.}}.$$

Formation. — On forme cet amide en chauffant à 100 degrés le para-amidodiphényle et l'éther éthylformique (Zimmermann).

Propriétés. — Il cristallise dans un mélange d'alcool et d'eau en aiguilles microscopiques fondant à 172 degrés, très solubles dans l'éther, bien moins solubles dans l'alcool et presque complètement insolubles dans l'eau.

ACÉTYLAMIDODIPHÉNYLE.

Éq... $C^{28}H^{13}AzO^2$.
At... $C^{12}H^9.AzH.C^2H^3O$.

Longues aiguilles brillantes, fusibles à 167 degrés (Hübner).

Amide soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'eau froide, volatil sans décomposition.

ACÉTOBROMAMIDODIPHÉNYLE.

Éq... $C^{28}H^{12}BrAzO^2$.
At... $C^{12}H^8Br.AzH.C^2H^3O$.

On fait réagir le brome sur une solution acétique, maintenue froide, de para-amidodiphényle (Hübner).

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles, fusibles à 247 degrés, assez solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool.

GLYCOLLYLAMIDODIPHÉNYLE.

Éq... $C^{28}H^{13}AzO^{4}$.
At... $C^{14}H^{13}AzO^{2} = C^{12}H^{9}.AzH.CH^{2}.CO^{2}H$.

Syn. — *Phényl-phénylèneglycine.*

On chauffe 2 molécules de para-amidodiphényle, 1 molécule d'acide chloracétique et de l'éther. Après réaction, on fait bouillir avec de l'eau le sel formé (Zimmermann, *Ber.*, t. XIII, p. 1966).

Il se sépare de l'eau bouillante en lamelles, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'*éther éthylique* s'obtient en partant de l'éther chloracétique.

On le fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'eau ; il est en aiguilles, fusibles à 95 degrés.

A l'amidodiphényle se rattache l'acide suivant :

Acide para-amidodiphénylsulfonique.

Éq... $C^{24}H^{11}AzS^{2}O^{6}$.
At... $C^{12}H^{11}AzSO^{3} = AzH^{2}.C^{12}H^{8}.SO^{3}H$.

Pour l'obtenir, on chauffe à 130 degrés pendant une demi-heure 1 partie de p-amidodiphényle et 4 parties d'acide sulfurique. On précipite ensuite par l'eau.

C'est un corps fondant au-dessus de 300 degrés en noircissant.

Il est insoluble dans l'eau.

Le *sel de soude* est $C^{24}H^{10}NaAzS^{2}O^{6} + 2H^{2}O^{2}$. Il est en longues aiguilles, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de baryte*, $C^{24}H^{10}BaAzS^{2}O^{6} + 2H^{2}O^{2}$, cristallise en petites aiguilles.

VII

DÉRIVÉS AMIDÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

Des carbures de la formule $C^{2n}H^{2n-22}$ dérivent des corps amidés, tels que l'amidopyrène et les composés amidés du triphénylméthane. Parmi ces derniers corps, il convient de placer et de remarquer l'acétamidotriphénylméthane.

ACÉTAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE.

Éq... $C^{38}H^{16}Az.C^{4}H^{3}O^{2}$.
At... $C^{19}H^{16}Az.C^{2}H^{3}O = (C^{6}H^{5})^{3}.C.AzH.C^{2}H^{3}O$.

Cette formule répond à la combinaison de l'acide acétique et de l'amidotriphénylméthane, cette combinaison étant accompagnée de l'élimination de 1 molécule d'eau, conformément au mode général de formation d'un amide.

On l'obtient en chauffant de l'amidotriphénylméthane et de l'anhydride acétique (Hemilian, Silberstein, *Ber.*, t. XVII, p. 744).

Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 207-208 degrés, très solubles dans le chloroforme et l'éther, moins solubles dans l'alcool.

VIII

DÉRIVÉS DE LA ROSANILINE

ACÉTYLROSANILINE.

Éq... $C^{44}H^{21}Az^{3}O^{2}$.
At... $C^{22}H^{21}Az^{3}O = C^{20}H^{18}(C^{2}H^{3}O)Az$.

Théoriquement, l'acétate de rosaniline $C^{40}H^{19}Az^{3}(C^{4}H^{4}O^{4})$ (voy. *Encycl. chim.*, t. VIII, p. 1406) en perdant $H^{2}O^{2}$ donne un amide.

Pratiquement, cet amide se forme quand on chauffe à 180 degrés le chlorhydrate de rosaniline et l'acétamide (Beckerhinn, *Jahres.*, 1870, p. 768).

C'est un corps brun rougeâtre, insoluble dans l'eau et dans les liqueurs alcalines; il est soluble dans l'alcool qu'il colore en rouge, ainsi que dans le chloroforme et le sulfure de carbone.

TÉTRACÉTYLROSANILINE.

Voy. *Encycl. chim.*, t, VIII, p. 1406.

II

ALCALAMIDES FORMÉS PAR LES ACIDES AROMATIQUES ET LES AMINES AROMATIQUES.

AMIDES DE L'ACIDE BENZOIQUE

BENZANILIDE.

Éq... $C^{26}H^{11}AzO^{2}$.
At... $C^{13}H^{11}AzO = C^{6}H^{5}.HAz.C^{7}H^{5}O$.

Le benzanilide ou phényl-benzamide a été découvert par Gerhardt en 1845.

Formation. — Il se forme :

1° Par action directe du chlorure benzoïque sur l'aniline (Gerhardt) :

$$C^{14}H^{5}ClO^{2} - C^{12}H^{7}Az = HCl + \underbrace{C^{26}H^{11}AzO^{2}}_{\text{Benzanilide.}} ;$$

2° Par action directe de l'acide benzoïque anhydre sur l'aniline :

$$\underbrace{C^{28}H^{10}O^{6}}_{\text{Acide benzoïq. anh.}} + C^{12}H^{7}Az = H^{2}O^{2} + 2C^{26}H^{11}AzO^{2} ;$$

3° En distillant l'acide dibenzhydroxamique (Lossen, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXV, p. 310) ;

4° En faisant réagir la benzine, le phénylcarbimide et le chlorure d'aluminium (Leuckart, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 873) ;

5° En chauffant à 100 degrés la diphénylkétoxime, at. $(C^{6}H^{5})C : Az.OH$, 1 partie, et l'acide sulfurique, 5 parties (Beckmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 1508).

Préparation. — Lorsqu'on mélange le chlorure benzoïque avec l'aniline, la réaction est très vive et la masse se concrète par refroidissement. On lave le produit à l'eau bouillante pour dissoudre le chlorhydrate d'aniline, et l'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant la partie insoluble dans l'eau.

La préparation avec l'acide benzoïque anhydre est facile. On chauffe l'acide anhydre avec un léger excès d'aniline, on lave avec de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique et on fait cristalliser dans l'alcool.

Hübner (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCVIII, p. 291) conseille encore de chauffer à la cornue quantités équivalentes d'acide benzoïque et d'aniline.

On maintient la chauffe tant qu'il y a formation d'eau, puis on distille. Le produit distillé pulvérisé est lavé d'abord à l'acide chlorhydrique étendu et froid, puis à l'eau, ensuite avec une dissolution de carbonate de soude et enfin à l'eau. On le fait ensuite cristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — Le benzanilide est en paillettes brillantes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Ces cristaux fondent à 158 degrés (Frankland, Louis); à 160-161 degrés (Wallach, Hofmann); à 163 degrés (Hübner). Poids spécifique, 1,306 à 1,321 à 4 degrés (Schröder). Ils distillent sans décomposition.

Chauffés avec la potasse fondante, ils dégagent de l'aniline et forment du benzoate de potasse.

Le chlorure benzoïque attaque le benzanilide à chaud et donne du dibenzanilide on phényldibenzamide.

Le chlorure de phosphore n'attaque pas à froid le benzanilide; mais à chaud, même en chauffant légèrement, il se produit une réaction très vive; il distille de l'oxychlorure de phosphore, et il se forme de l'acide chlorhydrique.

On enlève à la masse l'excès de perchlorure de phosphore en ajoutant un fragment de phosphore qui transforme le pentachlorure en trichlorure, qu'on chasse par la distillation. On obtient ainsi une masse visqueuse que Gerhardt a nommée *chlorure de benzanilidyle* et représentée par la formule $C^{26}H^{10}ACl$.

CHLORURE DE BENZANILIDYLE.

Éq... $C^{26}H^{10}AzCl$.
At... $C^{13}H^{10}AzCl = C^6H^5.CCl:Az(C^6H^5)$.

Ce composé, qu'on peut qualifier aussi chlorure de benzanilidimide, se forme comme il vient d'être dit (Gerhardt, Wallach) :

$$\text{At...}\ C^6H^5.CO.AzH(C^6H^5) + PCl^5 = C^6H^5.CCl^2.AzH.C^6H^5 + POCl^3$$
$$C^6H^5.CCl^2.AzH.C^6H^5 = HCl + C^6H^5.CCl:Az(C^6H^5).$$

Il résulte aussi de l'action du perchlorure de phosphore sur la diphénylacétoxime (Beckmann, *Ber.*, t. XIX, p. 289) :

$$\text{At...}\ (C^6H^5)^2C:Az.OH + PCl^5 = C^{13}H^{10}ClAz + POCl^3 + HCl.$$

Ce corps n'a pu être analysé primitivement, car il se décompose par la chaleur en benzonitrile et autres produits ; mais ceci tenait aux conditions de préparation du produit.

On admet actuellement que lorsqu'on fait agir le perchlorure de phosphore sur un alcalamide dérivant d'un acide monobasique, en même temps que se produit la vive réaction dont il a été parlé plus haut, il se forme dans la liqueur de l'oxychlorure de phosphore et un *chlorure d'amide*, lequel perd très facilement 1 molécule d'acide chlorhydrique et donne un *chlorure d'imide*.

Propriétes. — Ce chlorure, quand il a été séché dans le vide, peut être examiné dans de bonnes conditions. Il cristallise alors dans l'éther de pétrole en gros cristaux plats, fusibles à 39-40 degrés, bouillant sans décomposition à 310 degrés.

Le chlorure de benzanilidyle, chauffé avec l'aniline, fournit un produit cristallisé auquel l'analyse assigne la formule $C^{38}H^{16}Az^{2}$. Traité par la potasse bouillante, puis additionné d'acide chlorhydrique, il donne de l'acide salicylique.

(Voy. à propos de ce corps, Wallach, Liebmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 510.)

Le *chlorure succinique*, agissant sur le benzanilide, donne le chlorhydrate d'une BASE étudiée par Frerichs (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 1720).

Cette *base*, $C^{84}H^{36}Az^{4}$, est en cristaux fusibles à 217 degrés; ses sels sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool.

DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS ET IODÉS

On peut supposer Cl, Br ou I remplaçant H une ou plusieurs fois dans le groupe benzoïque, ou dans le groupe de l'anilien. Là encore on peut avoir : $AzCl.C^{12}H^{5}$ ou $AzH.C^{12}H^{4}Cl$. Ces derniers composés ont été étudiés. On connaît les suivants :

BENZOYLCHLORANILIDE.

Éq... $C^{26}H^{10}ClAzO^{2}$.
At... $C^{7}H^{5}O.AzH.C^{6}H^{4}Cl$.

Anilide obtenu par Engelhardt avec le chlorure benzoïque et la chloraniline, probablement avec la para-chloraniline.

Il est obtenu aussi au moyen du chlorure chlorobenzoïque et de l'aniline. C'est un corps cristallisant en aiguilles, fusibles à 114 degrés, à peine solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine (Hübner, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXXII, p. 194).

En traitant cet anilide à froid par l'acide azotique fumant, on a un P-NITROCHLORANILIDE (Hübner, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXXII, p. 194), qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 180 degrés, et qui sont insolubles dans l'eau.

Ce corps est transformé par la potasse alcoolique chaude en p-nitraniline et en acide o-chlorobenzoïque.

BENZOYL-PARABROMANILIDE.

Éq... $C^{14}H^5O^2.AzH.C^{12}H^4Br$.
At... $C^7H^5O.AzH.C^6H^4Br$.

Faire réagir 2 atomes de brome sur une solution de benzanilide (Meinecke, *Ber.*, t. XIII, p. 564).

Grands cristaux plats, fusibles à 202 degrés.

Le *composé bibromé* $C^{14}H^5O^2.AzH.C^{12}H^3Br^2$ fond à 134 degrés (Hübner).

AMIDES DES ACIDES BENZOÏQUES BROMÉS.

De l'*acide o-bromobenzoïque*, on connaît seulement l'*anilide :*

Éq... $C^{26}H^{10}BrAzO^2$.
At... $C^{13}H^{10}BrAzO = C^7H^4BrO.AzH(C^6H^5)$.

Cet amide cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 141-142°,5, très difficilement solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool (Hintzmann, Kekulé, *Lehrb. der org. Chem.*, t. III, p. 523).

L'*acide p-bromobenzoïque* donne également un *anilide* qui est en cristaux plats, fusibles à 197 degrés (Hübner, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 1707).

BENZOYLIODANILIDE.

Éq... $C^{14}H^5O^2.AzH.C^{12}H^4I$.
At... $C^7H^5O.AzH.C^6H^4I$.

Il se forme en faisant régir l'iodaniline, fusible à 83 degrés, et le chlorure benzoïque.

Longues aiguilles fusibles à 180 degrés (Hübner, *Ber.*, t. X, p. 1717).

Le *composé diiodé* $C^{14}H^5O^2.AzH.C^{12}H^3I^2$, obtenu avec la diiodaniline, fusible à 96 degrés, est en fines aiguilles, qu'on obtient au moyen d'une solution alcoolique.

Elles fondent à 181 degrés (Rudolph, *Ber.*, t. XI, p. 81).

Avec le benzanilide et l'iodure de cyanogène, on a des cristaux lamellaires, fusibles à 210 degrés (Hübner, *Ber.*, t. X, p. 1718).

BENZOYLNITRANILIDES.

Si dans la préparation du benzoylanilide on remplace l'aniline par une aniline nitrée, chloronitrée, etc., on aura les anilides correspondants.

On verra en même temps croître les cas d'isomérie conformément à la règle générale.

BENZONITRANILIDES.

Éq... $C^{26}H^{10}Az^{2}H^{6}$.
At... $C^{13}H^{10}Az^{2}O^{3} = C^{7}H^{5}O.AzH(C^{6}H^{4}.AzO^{2})$.

o-dérivé.

Il se forme, mélangé au p et au m-dérivé quand on fait agir l'acide azotique sur le benzanilide. Les trois dérivés ortho, méta et para ont été étudiés spécialement par Hübner (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCVIII).

Préparation. — Dans 100 parties d'acide azotique de densité 1,45, refroidi à 4 ou 6 degrés, on ajoute peu à peu 10 parties de benzanilide. On projette immédiatement le mélange dans 500 centimètres cubes d'eau, on lave à l'eau le précipité, on le sèche et on le triture avec de la benzine de façon à obtenir une bouillie.

Au bout de peu de temps, une partie du produit se dissout ; c'est uniquement de l'ortho-nitranilide : on sépare par filtration.

Le composé m est très facilement soluble dans le chloroforme à froid, le composé p est à peu près insoluble dans ce dissolvant : on séparera donc ces deux isomères par le chloroforme. On les fera ensuite cristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — Le dérivé o cristallise en longues aiguilles jaune d'or, fusibles à 94 degrés, à peine solubles dans l'eau froide, un peu plus solubles dans l'eau bouillante, facilement solubles dans l'alcool et plus solubles encore dans l'éther.

Les lessives alcalines chaudes le décomposent en donnant du benzoate et de l'o-nitraniline.

L'hydrogène naissant, produit par l'étain et l'acide chlorhydrique, le transforme en une anhydrobase, $C^{26}H^{10}Az^{2}$.

m-dérivé.

On vient de voir comment il se forme à propos de la préparation de l'o-dérivé. Mais le rendement n'est pas satisfaisant ; une fois cependant (Hübner, Mears), on a eu un bon rendement dans ces conditions.

Il est préférable de faire agir le chlorure benzoïque sur la m-nitraniline (Bell, *Ber.*, t. VII, p. 498).

Il cristallise dans l'alcool amylique en cristaux plats, fusibles à 155°,5, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, facilement solubles dans l'éther et le chloroforme.

Par action prolongée ou répétée de l'acide azotique, il donne 3 trinitrodérivés, fusibles à 178, 202 et 212 degrés; ils ont été obtenus par Schwartz (*Ber.*, t. X, p. 1708).

p-dérivé.

Voyez ce qui a été dit à la préparation de l'o-dérivé.

Aiguilles jaunâtres, fusibles à 199 degrés, insolubles dans l'eau chaude ou froide, un peu solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'alcool froid et le chloroforme.

DÉRIVÉS BROMONITRÉS

DÉRIVÉS BROMO-MONONITRÉS.

Éq... $C^{26}H^{9}BrAz^{2}O^{6}$.
At... $C^{7}H^{5}O.AzH(C^{6}H^{3}Br.AzO^{2})$.

1° *Dérivé ortho-bromo-para-nitré.*

On fait agir le brome sur le benzoyl-p-nitranilide (Johnston).

Longues aiguilles fusibles à 160 degrés.

La potasse régénère le o-bromo-p-nitraniline, fusible à 104°,5.

2° *Dérivé p-bromo-o-nitré.*

On le prépare, soit avec l'ortho-nitranilide (Johnston), soit avec le benzoyl-p-bromanilide et l'acide fumant. Mais il est alors accompagné d'un dinitrodérivé (Meinecke).

Le *composé dinitré* étant peu soluble dans le chloroforme, on effectue la séparation avec ce liquide.

Le dérivé p-bromo-o-nitré cristallise en petites lamelles jaunes, fusibles à 137-138 degrés.

L'hydrogène naissant, en solution acide, le transforme en une anhydrobase, $C^{26}H^{9}BrAz^{2}$.

DÉRIVÉS BROMO-DINITRÉS.

Éq... $C^{26}H^{8}BrAz^{3}O^{10}$.
At... $C^{7}H^{5}O.AzH.C^{6}H^{2}Br(AzO^{2})^{2}$.

Parmi les dérivés prévus on connaît :

1° Un dérivé obtenu par action de l'acide azotique sur le benzoyl-p-bromo-o-

nitranilide, ou par action de l'acide azotique fumant sur le benzoyldibromanilide (Johnson).

Il est en petites aiguilles, fusibles à 221 degrés;

2° Un dérivé obtenu en même temps que le benzoyl-p-bromo-o-nitranilide, avec le benzoyl-p-bromanilide, par Meinecke.

Ce dernier corps est fusible à 195-196 degrés.

COMPOSÉ MONONITRÉ ET DIBROMÉ.

Éq... $C^{14}H^5O^2.AzH.C^{12}H^2Br^2(AzO^4)$.
At... $C^7H^5O.AzH.C^6H^2Br^2(AzO^2)$.

On l'obtient par bromuration du benzoyl-o-nitranilide (Johnson).

Petites aiguilles jaunes, fusibles à 194-195 degrés.

BENZOYL-ANILIDES RÉSULTANT DE LA SUBSTITUTION D'UN RADICAL ALCOOLIQUE DANS L'ANILINE

BENZOYL-MÉTHYLANILIDE.

Éq... $C^{28}H^{13}AzO^2 = C^{14}H^5O^2.Az(C^2H^3)(C^{12}H^5)$.
At... $C^7H^5O.Az(CH^3)(C^6H^5)$.

Formation. — Cet amide est formé et préparé dans les conditions ordinaires en partant de la méthylaniline et du chlorure benzoïque (Hepp).

Ou encore il est obtenu avec la diméthylaniline et le chlorure benzoïque à 190 degrés (Hess).

Propriétés. — Il cristallise dans l'éther de pétrole en prismes monocliniques, fusibles à 59 degrés (Hepp), à 63 degrés (Hess); son point d'ébullition est 315 à 330 degrés.

Il est insoluble dans l'eau et très facilement soluble dans l'alcool.

L'acide azotique, ou, plus exactement, le nitrate de potasse additionné d'acide sulfurique le transforme en un corps nitré : $C^{28}H^{12}(AzO^4)AzO^2$, qui cristallise dans un mélange de benzine et de ligroïne en prismes tricliniques jaunes, fusibles à 136 degrés (Hess).

BENZOYL-ÉTHYLANILIDE.

Éq... $C^{14}H^5O^2.Az.C^4H^5.C^{12}H^5$.
At... $C^5H^5O.AzC^2H^5C^6H^5$.

Formation. — On fait réagir la diéthylaniline et le chlorure benzoïque à 200 degrés (Hess).

Propriétés. — Il cristallise dans un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole en cristaux développés, fusibles à 60 degrés, bouillant à 260 degrés sous la pression de 620 millimètres.

Corps insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

DÉRIVÉ ÉTHYLÉNIQUE OU ÉTHYLÈNE-DIBENZOYL-ANILIDE.

Éq... $C^{56}H^{24}Az^{2}O^{4}$.

At... $C^{28}H^{24}Az^{2}O^{2} = C^{2}H^{4} \left\langle \begin{array}{l} Az.C^{6}H^{5}.C^{7}H^{5}O \\ Az.C^{6}H^{5}.C^{7}H^{5}O. \end{array} \right.$

Il est préparé au moyen de l'éthylène-dianilide et du chlorure benzoïque (Grétillat, *Jahres. der Chem.*, 1873, p. 698).

Corps ne se combinant point aux acides.

DIBENZANILIDE.

Éq... $C^{40}H^{15}AzO^{4} = Az(C^{14}H^{5}O^{2})^{2}(C^{12}H^{5})$.

At... $C^{20}H^{15}AzO^{2} = (C^{6}H^{5})Az \left\langle \begin{array}{l} C^{7}H^{5}O \\ C^{7}H^{5}O. \end{array} \right.$

Syn. — *Dibenzoylphénylamide, Phényldibenzamide. Azoture de benzoïle, de phényle et de benzoïle.*

Composé décrit par Gerhardt et Chiozza (1853) (*Comp. rend. de l'Acad.*, t. XXXVII, p. 90).

Il se forme lorsqu'on chauffe le benzanilide avec du chlorure benzoïque ; les deux corps ne réagissent pas à froid, mais à chaud vers 160 degrés ; il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique ; le produit d'abord fluide se concrète peu à peu par le refroidissement en une masse cristalline. On la met en contact avec une solution de carbonate de soude afin d'enlever l'excès de chlorure benzoïque et on reprend dans l'alcool bouillant qui, par refroidissement, abandonne de fines aiguilles brillantes, ou des grains constitués par l'agglomération de semblables aiguilles.

Il est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool chaud et dans l'éther.

Fusible à 137 degrés, il est sublimable à plus haute température.

BENZONITROCUMIDE.

Éq .. $C^{32}H^{16}Az^{2}O^{6} = (C^{14}H^{6}O^{2})(C^{18}H^{10}AzO^{4})Az$.

Il résulte de l'action à chaud du chlorure benzoïque sur la nitrocumidine. On lave le produit obtenu, d'abord à l'eau acidulée, puis avec une liqueur

alcaline étendue, et enfin avec l'eau pure. On le dissout dans l'alcool bouillant dans lequel il cristallise par refroidissement (Cahours).

BENZONITRANISIDE.

Éq... $C^{32}H^{12}Az^{2}O^{8} = (C^{14}H^{6}O^{2})(C^{18}H^{6}(AzO^{4})O^{2})Az$.

On fait agir le chlorure benzoïque sur la méthylnitrophénidine (nitraniside). La réaction, qui est très vive, s'effectue en chauffant. On purifie ce produit comme le benzonitrocumide.

Corps en petites aiguilles de couleur blonde, soluble dans l'alcool à chaud. L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide d'une douce chaleur en se colorant en rouge brun foncé (Cahours, 1849, *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXVII, p. 450).

DIPHÉNYLBENZAMIDE.

Éq... $C^{38}H^{15}AzO^{2}$.
At... $C^{19}H^{15}AzO = C^{7}H^{5}O.Az(C^{6}H^{5})^{2}$.

Formation. — 1° On fait réagir la diphénylbenzamine et le chlorure benzoïque (Hofmann, *Ann. der. Chem. und. Phar.* t, CXXXII, p. 166).

2° On chauffe à 186 degrés la benzénylisodiphénylamine avec de l'acide chlorhydrique faible (Bernthsen, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXCII, p. 13).

3° On utilise l'action ménagée et progressive du chlorure d'aluminium sur une solution chaude de chlorure diphénylcarbamique, $Az(C^{12}H^{5})^{2}C^{2}O^{2}Cl$, dans la benzine (Lellmann, Bonhöffer, *Ber.*, t. XX, p. 2119).

Propriétés. — Le diphénylbenzamide cristallise dans l'alcool en prismes rhombiques, fusibles à 176°,5-177 degrés (B.), 180 degrés (Claus), peu solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau froide. Le perchlorure de phosphore, à 140 degrés, le décompose en donnant du dichlorodiphénylbenzamide.

Quand on abandonne un mélange de chloroforme, de diphénylbenzamide et de perchlorure de phosphore, il se sépare d'abord des cristaux jaunes très instables qui répondent peut-être à une combinaison de 1 molécule de l'amide et de 5 molécules de perchlorure de phosphore (Claus, *Ber.*, t, XIV, p. 2369; t. XV, p. 1287).

Chauffé avec le chlorure de zinc, le diphénylbenzamide donne une base : $C^{38}H^{13}Az$.

Au phénylbenzamide se rattachent des dérivés chlorés, bromés et nitrés.

Le DICHLOROPHÉNYLBENZAMIDE, $C^{38}H^{13}Cl^{2}AzO^{2} = C^{14}H^{5}O^{2}.Az(C^{12}H^{3}Cl)^{2}$, résulte de l'action d'un courant de chlore sur le diphénylbenzamide en solution chloroformique chaude, ou de l'action du perchlorure de phosphore en excès

à 140 degrés sur le diphénylbenzamide. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 153 degrés.

Le DIBROMOPHÉNYLBENZAMIDE, $C^{14}H^5O^2.Az(C^{12}H^4Br)^2$, se forme quand à du diphénylbenzamide en solution acétique on ajoute 2 molécules de brome (Lellmann). Il cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 142 degrés.

Le P-NITRODIPHÉNYLBENZAMIDE,

$$C^{14}H^5O^2.Az(C^{12}H^5)C^{12}H^4(AzO^4),$$

résulte de l'action à froid de l'acide azotique très concentré (Hofmann).

Lellmann le fait préparer avec 10 grammes de diphénylbenzamide en solution dans 100 grammes d'acide acétique et avec 50 grammes d'acide fumant, à 1,53, ajouté par gouttes. Au bout de quelque temps on précipite par l'eau.

Prismes jaune-citron, fusibles à 129 degrés, très solubles dans l'alcool, l'acide acétique et la benzine.

Le DINITROPHÉNYLBENZAMIDE, $C^{14}H^5O^2.Az(C^{12}H^4.AzO^4)^2$, se forme quand on ne refroidit pas et quand on ajoute le diphénylbenzamide à l'acide. Il se forme de l'o-dinitro et du p-dinitro (Hofmann, Lellmann).

Le p-dinitro est en prismes jaunes, monocliniques, fusibles à 224 degrés [L.]. Il est excessivement soluble dans la benzine qui, à froid, dissout à peine l'o-dinitro, ce qui permet de les séparer.

BENZOYLOTOLUIDES.

Éq... $C^{28}H^{13}AzO^2$.
At... $C^{14}H^{13}AzO = C^7H^5O.AzH.C^6H^4.CH^3$.

BENZOYL-O-TOLUIDE.

Formation. — On le prépare au moyen de l'ortho-toluidine et du chlorure benzoïque (Brückner).

Propriétés. — Il cristallise dans l'alcool, ou dans l'acide acétique, en aiguilles fusibles à 142-143 degrés. Il est insoluble dans l'eau froide et sensiblement soluble dans l'eau bouillante.

Le permanganate de potasse le transforme en acide benzoylamidobenzoïque.

BENZOYL-P-TOLUIDE.

Le benzoyle-p-toluide résulte de l'action de la para-toluidine sur le chlorure o-chloro-benzoïque.

Il est en cristaux fusibles à 131 degrés et très solubles dans l'alcool.

CHLORURE DE BENZOYL-TOLUIDIMIDE.

Éq... $C^{28}H^{12}ClAz$.
At... $C^{14}H^{12}ClAz = C^6H^5.CCl : Az.C^6H^4.CH^3$.

Le *chlorure de benzoyl-o-toluidimide* résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur le benzoyle-o-toluide (Just, *Ber.*, t. XIX, p. 982).

Il cristallise difficilement et se conduit généralement comme son isomère p-dérivé.

Le *dérivé m* cristallise dans l'alcool faible. Ces cristaux fondent à 125 degrés (Just).

Le *dérivé p*, obtenu avec le perchlorure de phosphore et le chlorure imidé, est en longues aiguilles fusibles à 155 degrés (Hübner), à 158 degrés (Wallach); son point d'ébullition est 232 degrés (Jaillard). Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, et par oxydation donne de l'acide benzoylamidobenzoïque.

Le *chlorure de benzoyltoluidimide*, qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur le p-benzoyltoluide, cristallise dans la ligroïne en prismes fusibles à 52 degrés (Just, *Ber.*, t. XIX, p. 980).

BENZOYL-TRICHLOROTOLUIDE.

Éq... $C^{28}H^{10}Cl^3AzO^2$.
At... $C^{14}H^{10}Cl^3AzO = C^7H^5O.AzH(C^6HCl^3.CH^3)$.

On obtient un composé de cette formule en faisant réagir le chlorure benzoïque et la trichloro-m-toluidine, fusible à 91 degrés (Schultz, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXVII, p. 279).

Il est en aiguilles fusibles à 213 degrés et légèrement solubles dans l'alcool bouillant.

BENZOYLNITROTOLUIDES.

Éq... $C^{28}H^{12}Az^2O^6$.
At... $C^{14}H^{12}Az^2O^3 = C^7H^5O.AzH[C^6H^3(AzO^2)CH^3]$.

O-nitro-o-toluide.

Amide obtenu par l'o-nitrotoluidine, fusible à 94°,5 et le chlorure benzoïque (Cunerth, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXII, p. 224).

Courtes aiguilles jaunâtres, fusibles à 145-146 degrés (C.), à 167-167°,5 (Bernthsen). Ce corps est très soluble dans l'alcool absolu et légèrement soluble dans l'eau bouillante (Ullmann, *Ber.*, t. XVII, p. 1959).

M-nitro-m-toluide.

Amide formé au moyen de la m-nitro-m-toluidine et du chlorure benzoïque (Städel). Il fond à 177 degrés.

O-nitro-p-toluide.

Cet amide est en prismes jaune clair, fusibles à 172 degrés (B. Bernthsen), à 168 degrés (Cunerth).

Ces cristaux sont peu solubles dans l'alcool froid et très solubles dans l'alcool bouillant.

M-nitro-p-toluide.

Il se forme, avec le dinitro-dérivé suivant, quand on traite le benzoyle-p-toluide bien refroidi par l'acide azotique fumant (Hübner, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCVIII, p. 311).

On fait cristalliser dans de l'alcool additionné d'un peu de potasse, et le composé dinitré reste alors dissous.

Amide en longues aiguilles jaunes, fusibles à 143 degrés, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, très solubles dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique cristallisable.

L'acide chlorhydrique, à 200 degrés, le transforme en m-nitro-p-toluidine.

Le *nitro-toluide*,

Éq... $C^{14}H^{4}ClO^{2}.AzH.C^{12}H^{3}(AzO^{4})C^{2}H^{3}$,
At... $C^{7}H^{4}ClO.AzH.C^{6}H^{3}(AzO^{2})CH^{3}$,

$$CH^{3} : AzO^{2} : AzH = 1 : 3 : 4,$$

se forme en introduisant l'o-chlorobenzo-p-toluide dans un mélange de 1 partie d'acide azotique fumant et de 3 parties de ce même acide concentré (Schreib). Il est en cristaux jaune verdâtre, fusibles à 139 degrés, solubles dans l'acide acétique cristallisable, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau. Sous l'influence de la potasse alcoolique il donne de la m-nitro-p-toluidine.

BENZOYLDINITROTOLUIDES.

Éq... $C^{28}H^{11}Az^{3}O^{10}$.
At... $C^{14}H^{16}Az^{3}O^{5} = C^{7}H^{5}O.AzH.C^{6}H^{2}(AzO^{2})^{2}.CH^{2}$.

On connaît les trois amides suivants :

1° *M-dinitropara-toluide.*

Il résulte de l'action à froid de l'acide azotique à 1,5 sur le benzoyl-p-toluide (Hübner).

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 186 degrés, solubles dans la benzine, l'acide acétique et les solutions chaudes de carbonate de soude; il est plus soluble encore dans l'alcool sodé ou potassé.

La potasse alcoolique le transforme en dinitro-p-toluidine, fusible à 168 degrés.

2° *Second dinitro-toluide.*

La même action à froid sur le benzoyl-o-nitro-p-toluide donne un toluide dinitré, en prismes rhombiques plats, fusibles à 203 degrés, très peu solubles dans l'alcool (Cunerth, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CLXXII, p. 229).

3° *Troisième dinitro-toluide.*

Quand on fait agir l'acide azotique fumant sur le benzoyl-p-toluide ou sur le dérivé mononitré de cet alcalamide, on a un dinitro-toluide, en cristaux incolores, fusibles à 228 degrés, solubles dans l'acide acétique et le chloroforme et stable en présence des alcalis caustiques (Schreib).

BENZOYL-TRINITROTOLUIDE.

Du *trinitrotoluide* se forme quand on chauffe de l'o-chlorobenzo-p-toluide et de l'acide azotique au maximum de concentration (Schreib).

Il est en cristaux brillants, doués d'un éclat soyeux, fusibles à 239 degrés. L'ensemble de ses propriétés le rapproche du produit dinitré.

BENZOYLPHÉNYLTOLUIDE.

Éq... $C^{40}H^{17}AzO^2$.

At... $C^{20}H^{17}AzO = C^7H^5O.Az\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^4.CH^3 \end{cases}$.

Amide préparé avec la phényltoluidine et le chlorure benzoïque (Hofmann).

C'est un corps cristallisable, donnant avec l'acide azotique un dérivé dinitré, AzO^4 remplaçant H du groupe $C^{12}H^5$, et AzO^4 remplaçant H du groupe $C^{14}H^7$ ou $C^{12}H^4.C^2H^3$.

La soude alcoolique donne avec ce toluide de l'acide benzoïque et de la dinitrophényltoluidine.

BENZOYLDITOLUIDE.

Éq... $C^{42}H^{19}AzO^2$.

At... $C^{21}H^{19}AzO = C^7H^5O.Az(C^6H^4CH^3)^2$.

Le benzoylditoluide résulte de la réaction de la ditolylamine sur le chlorure benzoïque (Gerber).

Il est en cristaux tricliniques, fusibles à 125 degrés (Hanshoffer).

BENZOYL-O-NITRO-P-DITOLUIDE.

Éq... $C^{42}H^{18}Az^2O^6$.
At... $C^7H^5O.Az\langle^{C^6H^4.CH^3}_{C^6H^3(AzO^2).CH^3}$.

Préparation. — A une solution de 3 parties de benzoyl-p-ditoluide dans 40 parties d'acide acétique, on ajoute, en refroidissant, un mélange de 20 parties d'acide azotique à 1,53 et d'un égal volume d'acide acétique, en versant goutte à goutte ; au bout de quelque temps, on précipite par addition d'eau. Le précipité repris par l'alcool y cristallise (Lellmann, *Ber.*, t. XV, p. 831).

Propriétés. — Il cristallise en prismes jaunes, groupés en étoiles, fusibles à 167 degrés, très solubles dans l'alcool et l'acide acétique.

L'hydrogène naissant en solution acide, soit l'étain et l'acide chlorhydrique, donne une amidine, $C^{42}H^{68}Az^2$.

BENZOYL-P-DINITRO-P-DITOLUIDE.

Éq... $C^{42}H^{17}Az^3O^{10}$.
At... $C^7H^5O.Az[C^6H^3(AzO^2)^2CH^3]^2$.

On fait dissoudre le benzoyl-p-ditoluide dans l'acide azotique fumant (Lellmann).

Il est décomposé par la potasse alcoolique en donnant de la dinitro-p-ditolylamine.

BENZOYL-BENZYL-ANILIDE.

Éq... $C^{40}H^{17}AzO^2$.
At... $C^7H^5O.Az(C^6H^5)(CH^2.C^6H^5)$.

Formation. — Cet anilide résulte de l'action de la benzylaniline sur le chlorure benzoïque (Fleischer).

Propriétés. — Le benzoyl-benzylanilide cristallise en prismes monocliniques, à 6 pans, fusibles à 104 degrés, et solubles dans l'alcool bouillant.

BENZOYL-O-NITRO-BENZYLANILIDE.

Éq... $C^{40}H^{16}Az^2O^6$.
At... $C^7H^5O.Az(C^6H^5)(CH^2.C^6H^4.AzO^2)$.

Amide préparé par Lellmann et Stickel (*Ber.*, t. XIX, p. 1608). Il est en cristaux, fusibles à 101 degrés, et facilement solubles dans le chloroforme.

AMIDES DES ACIDES TOLUYLIQUES ET ISOMÈRES

α-TOLUYLANILIDE.

Éq... $C^{28}H^{13}AzO^2$.
At... $C^{14}H^{13}AzO = C^6H^5.CH^2.CO.AzH.C^6H^5$.

Cet amide est en cristaux allongés, fusibles à 117 degrés (Hofmann, *Ber.*, t. XIII, p. 1225).

P-TOLUYLANILIDE.

Il s'obtient de sa solution alcoolique en cristaux très fins, ou en aiguilles, fusibles à 139 degrés (Fischli), à 140-141 degrés (Bruckner).

Il est peu soluble dans l'eau, même bouillante, et très soluble dans l'acide acétique.

Les oxydants, en milieu alcalin, le transforment en acide téréphtalique.

O-NITRANILIDE.

Éq... $C^{16}H^7O^2.AzH(C^{12}H^4.AzO^4)$.
At... $C^8H^7O.AzH(C^6H^4.AzO^2)$.

Il se forme en faisant réagir le chlorure-o-toluylique et l'o-nitraniline (Bruckner).

Il cristallise dans l'alcool en prismes jaunes, fusibles à 140 degrés, et insolubles dans l'eau (Hübner).

ANILIDE DE L'ACIDE AMIDOTOLUYLIQUE.

$(CO^3H : AzH^2.CH^3 = 1 : 2 : 5)$.

Cet anilide,

Éq... $C^{28}H^{14}Az^2O^2$,
At... $C^{14}H^{14}Az^2O = CH^3.C^6H^3(AzH^2).CO.AzH(C^6H^5)$,

se forme quand on chauffe à l'ébullition une solution alcoolique de 1 partie d'acide p-méthylanthranilocarbonique et 2 parties d'aniline (Panaotovic).

Il cristallise dans l'alcool en lamelles tabulaires, fusibles à 240 degrés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans les autres dissolvants neutres ordinaires, et très solubles dans le chloroforme.

AMIDE DIPHÉNYLTOLUYLIQUE.

Éq... $C^{40}H^{17}AzO^2$.
At... $C^{20}H^{17}AzO = C^8H^7O.Az(C^6H^5)^2$.

Formation. — Cet amide est obtenu par addition ménagée de chlorure d'aluminium dans une dissolution, faite avec le toluol, du chlorure $Az(C^{12}H^5)^2.C^2O^2Cl$ (Lellmann, Bonhöffer).

Propriétés. — On le retire de la solution alcoolique en prismes, fusibles à 153-155 degrés, très solubles dans l'acide acétique, la benzine et le chloroforme, peu solubles dans l'éther de pétrole.

AMIDES DE L'ACIDE PHÉNYLANILIDOACÉTIQUE.

AMIDE.

Éq... $C^{28}H^{14}Az^2O^2$.
At... $C^{14}H^{14}Az^2O = C^6H^5.CH(AzH.C^6H^5).COAzH^2$.

Cet amide est isomère avec l'anilide de l'acide amidotoluylique.

Préparation. — Pour l'obtenir, on abandonne pendant deux jours un mélange de 1 partie du nitrile ci-dessous décrit et 10 parties d'acide sulfurique. On verse ensuite la solution dans 6 volumes d'eau, et on neutralise par l'ammoniaque. On fait cristalliser dans l'eau bouillante le précipité obtenu.

Propriétés. — Lamelles soyeuses, brillantes, très solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau froide, et insolubles dans la ligroïne.

A chaud, par action de l'acide chlorhydrique étendu, il donne de l'ammoniaque et de l'acide phénylanilidoacétique.

NITRILE.

Éq... $C^{28}H^{12}Az^2$.
At... $C^{14}H^{12}Az^2 = C^6H^5.CH(AzHC^6H^5).CAz$.

Formation. — 1° Faire réagir une solution alcoolique d'essence d'amandes amères, de l'aniline, du cyanure de potassium et de l'acide chlorhydrique;

2° Diriger du gaz acide cyanhydrique dans de la benzylidène-aniline fondue;

3° Faire agir le cyanure de potassium et l'acide chlorhydrique sur ce même composé (Cech);

4° Chauffer à 100 degrés le cyanhydrate de benzaldéhyde, de l'aniline et un peu d'alcool (Tiemann, Piest).

Préparation. — On utilise, comme procédé de préparation, le dernier procédé de formation indiqué.

Propriétés. — Il cristallise dans un mélange d'eau et d'alcool en fines aiguilles, dans l'alcool absolu en prismes fusibles à 85 degrés (T., P.), insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'éther, la benzine et la ligroïne.

La vapeur d'eau l'entraîne, mais difficilement. L'eau à 120 degrés régénère de l'essence d'amandes amères. La chaleur seule en dégage de l'acide cyanhydrique. L'acide chlorhydrique à chaud reproduit les générateurs de l'amide et de l'acide.

Avec le brome, on obtient un *dérivé bromé*, $C^{28}H^{10}Br^2Az^2$.

Le sulfure d'ammonium, à 150 degrés, donne un corps fusible à 114 degrés.

Le soufre à 115-120 degrés donne HS, C^2AzH, et du benzenyl-o-amidophénylmercaptan.

Considérons $C^{28}H^{12}Az^2$, on a:

$$C^{28}H^{12}Az^2 + 2S = H^2S^2 + HC^2Az + C^{26}H^9Az.$$

Les atomistes représentent $C^{13}H^9Az$ par :

$$C^6H^5.C\langle{}^{Az}_{S}\rangle C^6H^4.$$

AMILIDES DE L'ACIDE MÉSITYLÉNIQUE ET DES ISOMÈRES

ANILIDE DE L'ACIDE DIMÉTHYLBENZOIQUE.

$(CO^2H : CH^3 : CH^3 = 1 : 2 : 5)$.

L'*anilide* de cet acide fond à 138°,5. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

Le *xylyldiphénylamide* $C^{18}H^9O^2.Az(C^{12}H^5)^2$ est en prismes monocliniques, fusibles à 141-142 degrés (Lellmann, Bonhöffer, *Ber.*, t. XX, p. 2120; Leppla, *Ber.*, t. XX, p. 2120).

Le *nitrile* $(C^2H^3)^2C^{12}H^3.C^2Az$ est un liquide qui bout à 222 degrés (Gasiorowski, Merz, *Ber.*, t. XVIII, p. 1012).

L'*amide diphénylé* et le *nitrile* de l'acide para-xylylique $(CO^2H : CH^3 : CH^3 = 1 : 3 : 4)$ ont été obtenus.

Le *p-xylyldiphénylamide*,

Éq... $C^{42}H^{19}AzO^{2}$,
At... $C^{21}A^{19}AzO = (CH^{3})^{2}C^{6}H^{3}.CO.Az(C^{6}H^{5})$,

se forme en faisant réagir le chlorure $Az(C^{12}H^{5})^{2}C^{2}O^{2}Cl$, l'o-xylol et le chlorure d'aluminium (Lellmann, Bonhöffer, *Ber.*, t. XX, p. 2119).

Il cristallise en petits prismes, fusibles à 134-136 degrés, facilement solubles dans l'alcool bouillant, le chloroforme, l'acide acétique et la benzine. Par hydratation il donne de l'acide p-xylylique.

ANILIDES DE L'ACIDE CUMINIQUE

CUMINANILIDE.

Éq... $C^{32}H^{17}AzO^{2}$.
At... $C^{16}H^{17}AzO = C^{6}H^{4}\langle {C^{3}H^{7} \atop CO.AzH(C^{6}H^{5})}$.

Préparation. — Le cuminanilide, ou phényl-cuminamide ou cumophénamide, prend naissance lorsqu'on fait réagir le chlorure cuminique sur l'aniline (Cahours).

La réaction dégage beaucoup de chaleur; on lave le produit obtenu à l'eau alcaline, puis on le fait cristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — Longues aiguilles ressemblant à l'acide benzoïque. On obtient les cristaux dans l'alcool.

Du cuminanilide nous rapprocherons un amide dérivant de l'acide cuminique et du sulfophénylamide, le *cumil-sulfophénylamide* $C^{32}H^{17}S^{2}O^{4}AzO^{2}$. Il se forme par action du chlorure cuminique sur le sulfophénylamide et se présente en prismes rectangulaires, fusibles à 164 degrés, insolubles dans l'eau bouillante et l'alcool. Il donne un dérivé argentique $C^{32}H^{16}AgS^{2}O^{4}AzO^{2}$. Citons aussi le *cumosalicylamide* $C^{34}H^{17}AzO^{6}$ (Gerhardt et Chiozza), qui se prépare en faisant un mélange de chlorure cuminique et de salicylamide.

CUMINOBENZOSULFAMIDE.

Éq... $C^{32}H^{17}AzS^{2}O^{6}$.
At... $C^{16}H^{17}AzSO^{3} = C^{6}H^{5}.SO^{2}.AzH(C^{10}H^{11}O)$.

Formation. — Le cuminobenzol-sulfamide, ou cumyl-sulfophényl-amide, se forme quand on fait réagir le benzolsulfamide et le chlorure de cumyle (Gerhardt, Chiozza, *Jahr.*, p. 505).

Propriétés. — Cet amide cristallise dans l'alcool en prismes, fusibles à 164 degrés, insolubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool.

La solution dans l'eau bouillante, en présence d'eau ammoniacale, donne avec l'azotate d'argent un sel cristallin: H du groupe AzH est remplacé par Ag.

Ce sel est soluble dans l'ammoniaque et par évaporation à l'air libre laisse cristalliser des aiguilles brillantes, qui sont une combinaison de 1 molécule du sel argentique et de 1 molécule AzH^3. Ce sel argento-ammoniacal se dissout un peu dans l'eau bouillante; si on maintient l'action de la chaleur, il perd un peu d'ammoniaque.

ANILIDE DE L'ACIDE CINNAMIQUE

CINNANILIDE.

Éq... $C^{30}H^{13}AzO^2$.
At... $C^{15}H^{13}AzO = C^9H^7O.AzH(C^6H^5)$.

Préparation. — Le cinnanilide, ou phénylcinnamide, se prépare par un des procédés généraux, soit par action du chlorure cinnanique sur l'aniline.

On dissout dans l'alcool bouillant et le cinnanilide se sépare de l'alcool refroidi en fines aiguilles.

Propriétés. — Cet anilide cristallise en fines aiguilles; il est stable, car il distille sans décomposition et résiste à la potasse aqueuse, même à chaud. Il est dédoublé par la potasse fondante en cinnamate de potasse et aniline.

La *cinnitrasindine*, ou nitrosyle-cinnamide, $C^{32}H^{14}Az^2O^8$, s'obtient en faisant agir le nitraniside sur le chlorure cinnamique (Cahours).

Aiguilles jaunes, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant.

AMIDES DES ACIDES PHTALIQUES

ACIDE PHTALANILIQUE.

Éq... $C^{28}H^{11}AzO^6 = C^{16}H^6(C^{12}H^5)AzO^6$.
At... $C^6H^4\begin{cases}COOH\\CO.AzH.C^6H^5\end{cases}$.

Formation et préparation. — L'*acide phtalanilique*, ou *acide phénylphtalamique*, se forme quand on chauffe peu de temps le phtalamide avec de l'ammoniaque aqueuse et de l'alcool (Laurent, Gerhardt).

Par fixation de l'eau sur le phtalanile, on a :

$$C^{28}H^9AzO^4 + H^2O^2 = C^{28}H^{11}AzO^6.$$

Cette fixation s'obtient en chauffant ce corps avec de l'ammoniaque aqueuse. On a soin d'ajouter à la liqueur un peu d'alcool, afin d'obtenir une séparation progressive de l'acide.

Au bout de quelques instants, on neutralise la liqueur par l'acide azotique pendant qu'elle est encore chaude.

Pendant le refroidissement des cristaux lamelleux se séparent.

Propriétés. — Cet acide est très peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et rougit le tournesol. Il est facilement soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 192 degrés en se décomposant partiellement en eau et phénylphtalimide.

Le *sel ammoniacal* donne des précipités avec les sels solubles de plomb et d'argent.

PHÉNYLPHTALIMIDE.

Éq... $C^{28}H^{9}AzO^{4}$.

At... $C^{14}H^{9}AzO^{2} = C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle AzH.C^{6}H^{5}$.

SYN. — *Phtalanine.*

Préparation. — Il est préparé en fondant un mélange d'acide phtalique et d'aniline.

Le mélange se solidifie par refroidissement. Après avoir été pulvérisé, il est lavé avec un peu d'alcool bouillant qui laisse sans la dissoudre une poudre cristalline qui est le phtalanile. On peut purifier ce corps par distillation et cristallisation dans l'alcool bouillant.

On peut simplement distiller un mélange fait à molécules égales d'acide phtalique et d'aniline.

Propriétés. — Le phtalanile cristallise dans l'alcool en belles aiguilles, fusibles à 203 degrés (Laurent, Gerhardt), à 205 degrés (Döbner), sublimables. Ces cristaux peuvent même se sublimer avant de fondre.

Corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. Chauffé avec une solution ammoniacale alcoolique, il donne de l'acide phtalanilique, soit du phtalanilate, ou phénylphtalamate d'ammoniaque.

P-CHLOROPHTALANILE.

Il se forme quand on fond de l'anhydride phtalique et de la p-chloraniline (Gabriel, *Ber.*, t. XI, p. 2260).

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 194-195 degrés; assez solubles dans l'alcool bouillant, la benzine et l'acide acétique.

P-BROMOPHTALANILE.

Houppes cristallines, ou fines aiguilles plates, fusibles à 203-204 degrés, très solubles dans la benzine, facilement solubles dans l'acide acétique, et sensiblement solubles dans l'éther.

P-IODOPHTALANILE.

Au moyen de l'acide acétique on l'obtient en aiguilles, fusibles à 227-228 degrés, facilement solubles dans la benzine, peu solubles dans l'éther et dans l'alcool.

M-NITROPHTALANILE.

Éq... $C^{16}H^{4}O^{4}.Az.C^{12}H^{4}(AzO^{4})$.
At... $C^{8}H^{4}O^{2}.Az.C^{6}H^{4}(AzO^{2})$.

Il cristallise dans l'acide acétique en longues aiguilles, fusibles à 242-243 degrés, et est un peu soluble dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine.

ACIDE ORTHOPHTALIMIDOBENZOIQUE.

Éq... $C^{30}H^{9}AzO^{8}$.
At... $C^{6}H^{4}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle Az.C^{6}H^{4}.COOH$.

Formation. — On fond 3 parties d'acide anthranilique et 4 parties d'anhydrile phtalique.

Propriétés. — L'acide orthophtalimido-benzoïque cristallise en larges prismes presque incolores, fusibles à 217 degrés, solubles dans la benzine, l'éther et l'acide acétique (Gabriel).

Le *sel d'argent* est blanc et donne, par une chaleur ménagée, un sublimé de phénylphtalinile.

ACIDE MÉTAPHTALIMIDOBENZOIQUE.

Aiguilles solubles à 275°,5-276 degrés, solubles dans l'alcool chaud.

PARACRÉSYLPHTALIMIDE.

Éq... $C^{16}H^4O^4.Az.C^{14}H^7$.

At... $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle Az.C^6H^4.CH^3$.

Préparation. — On fond de la paratoluidine et de l'anhydride phtalique en proportions moléculaires, et on reprend par l'alcool (Michaël, *Ber.*, 1877, p. 576).

Propriétés. — Le paracrésylphtalimide cristallise en aiguilles, fusibles à 200 degrés, presque insolubles dans l'alcool froid, donnant par oxydation de l'acide oxyphtalylparamidobenzoïque.

MÉSITYLPHTALIMIDE.

Éq... $C^{16}H^4O^4.Az.C^{18}H^{11}$.

At... $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle Az.C^6H^2(CH^3)^3$.

Formation. — On fond un mélange d'anhydride phtalique et de mésidine, et on fait cristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — Longues aiguilles brillantes, fusibles à 171 degrés, solubles dans l'alcool chaud, l'éther, la benzine et l'acide acétique cristallisable.

Le dérivé mononitré $C^{16}H^4O^4Az[C^{12}H(AzO^4)(C^2H^3)^3]$ se forme par action de l'acide azotique fumant sur la solution acétique du composé précédent. Il cristallise en prismes jaunes, fusibles à 210 degrés, solubles dans l'acide acétique et dans l'alcool chaud.

Le *dérivé dinitré* $C^{16}H^4O^4.Az.C^{12}(AzO^4)^2(C^2H^3)^3$ est en aiguilles, fusibles à 242 degrés. Il est obtenu par action de l'acide azotique fumant et de l'acide sulfurique concentré sur le mésitylphtalimide.

DIBROMOPHÉNYLPHTALIMIDE.

$$\text{At...}\ \begin{array}{l} C^6H^4(CO)^2Az.C^6H^3Br \\ \qquad\qquad\quad | \\ C^6H^4(CO)^2Az.C^6H^3Br. \end{array}$$

Corps en cristaux, fusibles à 300-301 degrés. Il est obtenu par fusion d'un mélange à parties égales d'anhydride phtalique et de dibromobenzidine (Gabriel, *Ber.*, 1878, p. 2260).

PHTALYLDIPHÉNYLAMINE.

La phtalyldiphénylamine a été représentée en atomes par la formule :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C[Az(C^6H^5)^2]^2 \\ CO \end{matrix} \right\rangle O.$$

Elle se forme en faisant réagir le chlorure de phtalyle sur la diphénylamine. Elle est en prismes incolores, fusibles à 238 degrés, solubles dans la benzine (Lehmann).

OXYPHTALANILE.

Éq... $C^{16}H^4O^4.Az.C^{12}H^5O^2$.

At... $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle Az.C^6H^4.OH$.

Préparation. — On fond, et on maintient fondu pendant quelque temps, un mélange en proportions moléculaires d'anhydridephtalique et d'o-amido-phénol. On fait ensuite cristalliser dans l'alcool faible en décolorant par le noir animal (Ladenburg, *Ber.*, 1876, p. 1528).

Propriétés. — Prismes un peu jaunâtres, fusibles à 220 degrés, solubles dans l'alcool et le toluène. Cet amide est soluble dans les alcalis à froid, et à chaud les carbonates alcalins le décomposent en donnant de l'*acide oxyphtalanilique*.

ALCALAMIDES AROMATIQUES D'ACIDES-ALCOOLS.

On peut admettre, étant donné un acide complexe, acide-alcool, comprenant parmi ses produits générateurs un corps de la série aromatique, la formation d'amides dérivés de cet acide complexe. On peut supposer spécialement la combinaison de cet acide complexe et d'une amine aromatique, combinaison effectuée avec élimination d'eau : d'une pareille réaction résulte un amide aromatique, puisque l'acide est un acide aromatique, et on peut ajouter doublement aromatique, puisque l'amine est aromatique.

Si l'on prend en particulier l'acide phényllactique, on prévoit les conditions de formation de ses différents amides. Parmi les alcalamides de cet acide, nous nous contenterons de citer un exemple, et nous prendrons l'anilide de l'acide phényllactique nitré.

ANILIDE DE L'ACIDE PHÉNYL-LACTIQUE NITRÉ.

Éq... $C^{30}H^{14}Az^2O^8$.
At... $C^{15}H^{14}Az^2O^4$.

Formation. — On obtient et on prépare cet alcalamide comme on préparerait l'amide lui-même. Dans la préparation, on remplace simplement l'ammoniaque par l'aniline (Basler, *Ber.*, t. XVII, p. 1502).

Propriétés. — Cet anilide est en lamelles cristallines, fusibles à 176 degrés, insolubles dans l'eau froide, difficilement solubles dans l'alcool même bouillant, l'éther et la benzine. Le meilleur dissolvant est l'acide acétique. Il se combine aux acides.

Les conditions de formation de ces anilides sont les mêmes que celles des amides ammoniacaux, car on obtient l'amide de l'acide phényl-thioglycollique, amide dont la formule est :

Éq... $C^{16}H^9AzS^2O^2$,
At... $C^6H^5S.CH^2.CO.AzH^2$,

en traitant l'éther éthylique de l'acide par l'ammoniaque (Claësson, *Bull. chim.*, t. XXIII, p. 441). Ce corps cristallise dans l'alcool en petites tables, fusibles à 104 degrés, très solubles dans l'alcool et très peu solubles dans l'eau et dans l'éther.

AMIDES DES ACIDES PHÉNOLS.

ANILIDE DE L'ACIDE-O-OXYBENZOIQUE.

SALICYLANILIDE.

Éq... $C^{26}H^{11}AzO^4 = C^{14}H^5O^4(AzH.C^{12}H^5)$.
At... $C^{13}H^{11}AzO^2 = C^6H^4\begin{cases}OH\\CO(AzH.C^6H^5)\end{cases}$.

Formation. — On fait réagir le protochlorure de phosphore, 2 parties, sur un mélange d'acide salicylique, 5 parties, et d'aniline, 3, 4 parties.

Préparation. — Le mélange indiqué est chauffé de façon à chauffer finalement à 180 degrés. Il se forme une masse résineuse jaune qui est lavée à l'eau chaude ou bouillante; la partie insoluble est dissoute dans un peu de lessive de soude étendue, puis précipitée de cette solution par addition d'acide chlorhydrique. Le précipité est séparé et mis à cristalliser dans l'alcool (Kupferberg, *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XVI, p. 442).

Propriétés. — Il cristallise en petits prismes dans l'alcool faible, ou en lamelles dans l'eau bouillante; ces cristaux fondent à 134-135 degrés, sont facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine, difficilement solubles dans le sulfure de carbone, très difficilement solubles dans l'eau bouillante. Le perchlorure de fer colore en bleu violet la solution alcoolique de salicylanilide. Les acides étendus ne le décomposent pas. L'acide sulfurique, même concentré, est sans action à froid; les alcalis étendus à chaud le saponifient au bout d'un temps assez long. Par action de l'acide azotique, on a principalement du nitrosalicylanilide.

Le salicylanilide se combine de bases. Le *sel de potasse* $C^{26}H^{10}KAzO^4 + 21/2\ H^2O^2$ est facilement soluble dans l'alcool, et cristallise en prismes par addition d'éther à cette solution alcoolique.

Le *sel de thallium* $C^{26}H^{10}TlAzO^4$ est en lamelles difficilement solubles dans l'eau froide et très solubles dans l'alcool.

SALICYLONITRANILIDE.

Éq... $C^{26}H^{10}Az^2O^8$.

At... $C^{13}H^{10}Az^2O^4 = C^6H^4\begin{cases} OH \\ AzH.C^6H^4(AzO^2). \end{cases}$

On connaît les trois dérivés, ortho-, méta- et para-.

Dérivé o-.

On l'obtient au moyen de l'acide salicylique, de l'o- nitraniline et du chlorure phosphoreux (Mensching).

Il cristallise en tables fusibles à 154 degrés, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans la ligroïne, difficilement solubles dans l'alcool, très solubles dans la benzine et solubles sans décomposition dans les acides et dans les alcalis.

Le chlorure ferrique colore ce corps en brun.

Par réduction, il donne une anhydrobase $C^{26}H^{10}Az^2O^2$.

Dérivé m-.

Même mode de formation, en partant de la m- nitraniline (Wanstrat).

Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles jaunâtres, fusibles à 217-218 degrés. Ce corps, traité par le sulfure d'ammonium alcoolique, donne de la salicyl-m-phénylène-diamine.

Dérivé p-.

Il est préparé avec la p-nitraniline (Bell).

Il cristallise en tables brunes, fusibles à 229-230 degrés. Le sulfure d'ammonium alcoolique donne avec lui de la salicyl-p-phénylène-diamine.

Le *salicyl-p-toluide :*

Éq... $C^{28}H^{13}AzO^4$,
At... $OH.C^6H^4.CO.AzH(C^7H^7)$,

cristallise dans l'alcool en prismes, fusibles à 155-156 degrés (Wanstrat).

ANILIDE DE L'ACIDE NITRO-SALICYLIQUE.

Éq... $C^{26}H^{10}Az^2O^8$.
At... $OH.C^6H^3(AzO^2).CO.AzH(C^6H^5)$.

Formation. — Cet anilide se forme par action de l'acide azotique sur le salicylanilide (Mensching, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCX, p. 343).

Préparation. — On introduit par fraction 5 grammes de salicylanilide, réduit en bouillie épaisse avec l'acide acétique, dans un mélange de 6 grammes d'acide azotique à 1,44 et de 4 grammes d'acide acétique à 8 degrés ; la solution est projetée dans l'eau, le précipité formé dissous dans la soude et reprécipité par l'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Ce corps cristallise en aiguilles, fusibles à 224 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et peu solubles dans les autres dissolvants ordinaires.

La solution alcoolique devient rouge-sang avec le chlorure ferrique.

Les alcalis dissolvent cet anilide en donnant une coloration jaune.

ANILIDE DE L'ACIDE M-OXYBENZOIQUE.

M-OXYBENZANILIDE.

Éq... $C^{26}H^{11}.AzO^4$.
At... $OH.C^6H^4.CO.AzH.C^6H^5$.

Préparation. — On fond 50 parties d'acide oxybenzoïque et 34 parties d'aniline, et dans ce mélange maintenu froid on ajoute par fraction 20 grammes de trichlorure de phosphore. Le produit de la réaction est lavé à l'eau, dissous dans un bain de soude et précipité ensuite par l'acide chlorhydrique. On sépare le précipité et on le fait cristalliser dans de l'alcool faible (Kupferberg, *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XVI, p. 442).

Propriétés. — L'anilide m-oxybenzoïque cristallise en aiguilles, fusibles à 154-155 degrés, peu solubles dans les dissolvants ordinaires, excepté dans l'alcool, qui les dissout très facilement.

Il se combine avec les bases. C'est un corps très stable. Par action de la potasse dissoute, à l'ébullition il n'y a pas de décomposition ; mais ce résultat est obtenu en fondant l'anilide et l'alcali.

ANILIDE DE L'ACIDE P-OXYBENZOIQUE.

P-OXYBENZANILIDE.

Éq... $C^{26}H^{11}AzO^4$.
At... $C^{13}H^{11}AzO^2 = OH.C^6H^4.CO.AzH(C^6H^5)$.

Formation. — Cet anilide se forme quand on fait réagir l'acide p- oxybenzoïque, l'aniline et le trichlorure de phosphore (Kupferberg, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XVI, p. 444).

Propriétés. — Lamelles jaunâtres, fusibles à 196-197 degrés, très solubles dans l'alcool, légèrement solubles dans l'éther, moins solubles encore dans l'eau et insolubles dans les autres dissolvants neutres.

ANISANILIDE.

Éq... $C^{28}H^{13}AzO^4$.
At... $C^{14}H^{13}AzO^2 = CH^3O.C^6H^4.CO.AzH(C^6H^5)$.

Formation. — L'anisanilide est obtenu :

1° Par distillation sèche de l'acide benzanishydroxamique (Lossen, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXV, p. 292);

2° Au moyen de l'anisol, du phénylcarbimide et du chlorure d'aluminium (Leuckart, Schmidt, *Ber.*, t. XVIII, p. 2339).

Propriétés. — L'anisanilide cristallise en lamelles rhombiques, fusibles 168-169 degrés.

Il est assez difficilement soluble dans l'alcool froid.

AMIDES D'ACIDES MONOBASIQUES ET TÉTRAPHÉNOLIQUES

Parmi ces acides de formules $C^{2n}H^{2n-2}O^{12}$, on a rangé l'acide quinique, dont la formule est peut-être $C^{14}H^{12}O^{12}$.

L'amide de cet acide n'est pas connu; ce qui tient peut-être à la très grande instabilité du quinate d'ammoniaque.

On connaît l'anilide.

QUINANILIDE.

Éq... $C^{36}H^{17}AzO^{10} + H^2O^2$.
At... $C^{13}H^{17}AzO^5 + H^2O$.

Syn. — *Phénylquinamide.*

Formation. — On chauffe à 180 degrés l'acide quinique et un excès d'aniline (Hesse).

Préparation. — On chauffe à 180 degrés de l'acide quinique avec un excès d'aniline. Après refroidissement, on lave à l'éther, ce qui enlève l'excès d'aniline. On reprend par un mélange d'alcool et d'éther, dans lequel on fait cristalliser.

Propriétés. — Le quinanilide cristallise en liqueur éthéro-alcoolique, en petites aiguilles soyeuses, incolores, contenant 1 molécule d'eau.

Chauffé, il se déshydrate à 90 degrés et fond à 174 degrés. Corps facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, très peu soluble dans l'éther.

CHAPITRE XI

COMPOSÉS AMIDÉS AROMATIQUES SE RATTACHANT A L'ACIDE CARBONIQUE.

URÉES COMPOSÉES AROMATIQUES ET LEURS DÉRIVÉS

Les urées aromatiques méritent une étude spéciale ; c'est ce qui explique l'existence de ce chapitre. Mais nous ne considérerons point ici uniquement les urées aromatiques, car de l'acide carbonique, acide-alcool, dérive l'acide carbamique, qui est tellement lié à l'urée que nous avons dû le décrire dans le premier fascicule des amides. A cet acide se rattachent des éthers alcooliques ou phénoliques, les uréthanes. Nous dirons donc d'abord brièvement quelques mots sur les dérivés carboniques aromatiques autres que les urées.

L'urée, ou amide carbamique, donne par perte de 1 molécule d'eau le nitrile carbamique ou cyanamide. La description des cyanamides aromatiques doit donc faire suite à celle des urées aromatiques.

Des sulfo-urées on rapprochera les sulfocyanates aromatiques.

DÉRIVÉS CARBONIQUES AROMATIQUES.

ACIDE CARBANILIQUE.

Éq... $C^{14}H^7AzO^4$.
At... $C^7H^7AzO^2$.

Syn. — *Acide anthranilique, Acide orthoamidobenzoïque.*

Il a été obtenu par Fritzsche en traitant l'indigo par la potasse, et faussement considéré comme dérivé de l'acide carbamique. On l'a rangé en conséquence dans le groupe carbonique ; si nous le décrivons ici, ce n'est pas seulement parce qu'on l'a classé dans ce groupe, c'est surtout pour établir en exposant rapidement les conditions de sa formation et ses propriétés, qu'il convient de le séparer du groupe carbonique.

Préparation. — 1° On fait bouillir l'indigo avec une solution concentrée de potasse ; on remplace l'eau qui s'évapore, et avant dissolution totale de l'indigo,

on ajoute un peu de bioxyde de manganèse. Quand la liqueur abandonnée à l'air ne dépose plus d'indigo bleu, on étend d'eau, on acidifie à l'acide sulfurique, on filtre, on sature par la potasse et on évapore à sec; le résidu traité par l'alcool lui abandonne l'anthranilate impur. Il est purifié par dissolution dans l'eau, et on précipite par l'acide acétique; on décolore au noir et on fait recristalliser;

2° On réduit l'acide orthonitrobenzoïque par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Constitution. — L'acide obtenu par les deux procédés est identique, ce qui fait que la formule atomique autrefois admise, $CO\left\langle\begin{matrix}OH\\ AzH.C^6H^5\end{matrix}\right.$, laquelle en faisait de la phényluréthane, doit être remplacée par :

$$C^6H^4(AzH^2)_{(2)}(COOH)_{(1)}.$$

Propriétés. — Cet acide est solide, cristallisé en prismes orthorhombiques brillants, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Formes des cristaux :

$$b^{1/2},\ h^1,\ g^1;\ a:b:c = 0{,}5959:1:0{,}8601;$$
$$\text{angles } b^{1/2}\ b^{1/2} = 52°\,11';\ b^{1/2}\ b^{1/2} = 95°\,11'.$$

Il fond à 143 degrés, est sublimable sans altération; mais, mélangé à du verre ou à de la pierre-ponce et distillé, il se décompose en gaz carbonique et en aniline. L'acide sulfurique le transforme immédiatement en acide sulfanilique. L'anhydride phosphorique à chaud le charbonne. L'acide azoteux donne de l'azote et de l'acide salicylique; en solution alcoolique, on obtiendrait un composé de la formule $C^{28}H^9Az^5O^{14}$ (Griess), qui, chauffé avec de l'eau, dégage de l'azote et donne de l'acide azotique et de l'acide salicylique.

Griess a représenté ce composé par la formule atomique :

$$\left.\begin{matrix}C^7H^4Az^2O^2\\ C^7H^4Az^2O^2\end{matrix}\right\} AzHO^3$$

(Griess, *Répert. de chim. pure*, 1861, p. 271).

L'acide anthranilique, chauffé à 180 degrés avec de l'acide iodhydrique, donne de l'orthotoluidine et de la paratoluidine.

Il se combine avec les acides; les combinaisons cristallisent bien. On fait dissoudre l'acide anthranilique dans l'acide chlorhydrique chaud, et par le refroidissement on a le composé chlorhydrique $C^{14}H^7AzO^4.HCl$.

Ce corps, traité par l'azotate d'argent, donne : $C^{14}H^7AzO^4.AzHO^6$.

Traité par le sulfate d'argent, il donne : $2C^{14}H^7AzO^4.S^2H^2O^8$.

Traité par l'oxalate d'argent, il donne : $2C^{14}H^7AzO^4.C^4H^2O^8$ (Kubel).

Il se combine aux bases.

Le *sel de chaux* cristallise en rhomboèdres peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'argent* est en lamelles brillantes. Il s'obtient par double décomposition.

Les *sels de zinc, de cuivre et de plomb* sont insolubles.

BENZYLCARBIMIDE.

Éq... $C^{16}H^7AzO^2$.
At... $C^8H^7AzO = C^6H^5.CH^2.Az : CO$.

Syn. — *Isocyanate de benzyle.*

Formation. — Il résulte de l'action réciproque du cyanate d'argent et du chlorure benzylique. Il est alors accompagné de benzylcyanurate (Leets, Strakosch).

Préparation. — Quand on le prépare, on prend plutôt le bromure benzylique.

Propriétés. — C'est un liquide à odeur vive et pénétrante, qui se transforme en cyanurate benzilique.

En présence de l'eau et des alcalis, il manifeste les mêmes réactions que les carbimides substitués de la série grasse.

CYANURATE DE BENZYLE.

Éq... $(C^{16}H^7AzO^2)^3$.
At... $(C^8H^7AzO)^3 = (C^7H^7.Az : CO)^3$.

C'est le cyanurate qui se produit surtout quand on prépare le carbimide précédent (Leets, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. V, p. 91).

C'est un produit de l'action du chlorure de cyanogène solide sur l'alcool benzylique; il est alors accompagné d'éther benzyl-carbamique et de dibenzylurée (Cannizzaro).

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles, fusibles à 157 degrés, et bout au-dessus de 320 degrés. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et très soluble dans l'alcool.

Fondu avec la potasse, il donne du gaz carbonique et de la benzylamine.

BENZYLURÉTHANE.

Éq... $C^{16}H^9AzO^4$.
At... $C^8H^9AzO^2 = AzH^2.CO^2.CH^2.C^6H^5$.

Syn. — *Éther carbaminobenzylique.*

On chauffe de l'alcool benzylique avec de l'azotate d'urée à 130-140 degrés.

Ou l'on fait réagir le chlorure cyanurique et l'alcool benzylique.

La benzyluréthane se sépare de l'eau bouillante, par le refroidissement, en gros cristaux plats, fusibles à 86 degrés (Cannizzaro). Ils sont très solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther et très peu solubles dans l'eau même bouillante.

La benzyluréthane se combine à la benzylamine pour donner le sel :

$$C^{30}H^{18}Az^2O^4 = C^{18}H^9AzO^4.AzH^2(C^{14}H^7).$$

On opère en présence d'acide carbonique, ou on effectue la distillation sèche de l'acide phénylamidoacétique (Tiemann, Friedländer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 1970).

Ce sel cristallise dans l'alcool en cristaux plats, lamellaires, insolubles dans l'éther, solubles dans l'eau, volatils avec la vapeur d'eau.

DIPHÉNYLCARBIMIDE.

Éq... $C^{26}H^9AzO^2$.
At... $C^{13}H^9AzO = C^{12}H^9.Az.CO$.

SYN. — *Isocyanate de diphényle.*

On distille de la diphényluréthane avec de l'anhydride phosphorique (Zimmermann).

Corps très soluble dans l'éther, au sein duquel il peut cristalliser par évaporation du dissolvant en petites aiguilles.

NAPHTYLCARBIMIDE.

Éq... $C^{22}H^7AzO^2$.
At... $C^{11}H^7AzO = C^{10}H^7.AzCO$.

SYN. — *Isocyanate de naphtyle.*

On distille la naphtyluréthane avec de l'anhydride phosphorique.

Liquide à odeur piquante, bouillant à 269-270 degrés.

NAPHTYLURÉTHANE.

Éq... $C^{26}H^{13}AzO^4$.
At... $C^{13}H^{13}AzO^2 = CO^2 \begin{cases} AzH.C^{10}H^7 \\ C^2H^5, \end{cases}$ ou $AzH(C^{10}H^7)CO^2.C^2H^5$.

SYN. — *Éther éthylnaphtylcarbamique.*

1° *Uréthane de l'α-naphthaline.* — On fait réagir l'éther éthylchloroformique, $C^2Cl.C^4H^5.O^4$, et l'α-naphtylamine (Hofmann). Aiguilles, fusibles à 79 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

2° *Uréthane de la β-naphtaline.* — On fait réagir la β-naphtylamine en solution dans l'éther et l'éther éthylchloroformique (Cosiner).

Aiguilles, fusibles à 73 degrés, insolubles dans l'eau froide ou bouillante, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther.

DIPHÉNYLURÉTHANE.

Éq... $C^{30}H^{15}AzO^{4}$.

At... $C^{15}H^{15}AzO^{2} = CO^{2}\begin{cases} C^{12}H^{9}.AzH \\ C^{2}H^{5}. \end{cases}$

Elle est obtenue avec le para-amidodiphényle et l'éther éthylchloroformique (Zimmermann).

Prismes microscopiques qui se séparent de l'éther anhydre. Ils fondent à 110 degrés.

ÉTHYLÈNE-NAPHTYLURÉTHANE.

Éq... $C^{56}H^{28}Az^{2}O^{8}$.

At... $C^{28}H^{28}Az^{2}O^{4} = C^{2}H^{4}\begin{cases} Az\ C^{10}H^{7} - CO^{2} - C^{2}H^{5}) \\ Az.C^{10}H^{7} - CO^{2} - C^{2}H^{5}). \end{cases}$

Ce composé résulte de l'action réciproque de l'éthylène-dinaphtyldiamine et de l'éther chloroformique (Reuter).

Amide fusible à 156 degrés, très soluble dans l'alcool.

URÉES COMPOSÉES AROMATIQUES.

I

URÉES MONOSUBSTITUÉES

PHÉNYLURÉE.

SYN. — *Phénylcarbamide.*

Le phénilcarbamide, ou phénylurée, résulte du remplacement de 1 équivalent d'hydrogène de l'urée par le radical phényle.

Les corps qualifiés primitivement par Gerhardt de *phénylcarbamides* ou de *phénylurées* n'étaient, en réalité, que les isomères des phénylurées vraies. C'est ainsi que l'amidobenzamide, phénylurée de Gerhardt, n'est pas une phénylurée.

Décrivons la monophénylurée.

MONOPHÉNYLURÉE.

$$\text{Éq...}\ C^{14}H^8Az^2O^2 = C^2H^3(C^{12}H^5)Az^2O^2.$$
$$\text{At...}\ C^7H^8Az^2O = CO\begin{cases}AzH^2\\AzH.C^6H^5.\end{cases}$$

SYN. — *Phénylcarbamide, Carbanilamide.*

Ce composé a été découvert par Hofmann.

Formation. — Il se forme :

1° En dirigeant dans l'aniline sèche et refroidie un courant gazeux d'acide cyanique ;

2° En traitant le cyanate de phényle par l'ammoniaque ;

3° Par réaction de l'aniline sur du chlorure de cyanogène en présence d'eau ;

4° Par action d'un sel d'aniline, sulfate ou chlorhydrate, sur une solution de cyanate de potasse.

La réaction est complète au bout de quelques heures.

Préparation. — La phénylurée étant préparée d'après le quatrième procédé, on laisse en contact quelques heures. Le liquide se prend alors en une masse cristalline de phénylurée et de sulfate de potasse. On profite, pour séparer les deux corps, de la propriété que possède la phénylurée d'être très soluble dans l'eau bouillante et peu soluble dans l'eau froide. On peut donc, par un premier traitement à l'eau froide, séparer la plus grande partie du sulfate de potasse ; un second traitement par un peu d'eau bouillante dissout toute la phénylurée et le peu de sulfate de potasse restant dans la masse. Par le refroidissement, la phénylurée se sépare seule.

Propriétés. — La phénylurée est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffée, elle fond et, quand on chauffe davantage, se décompose en donnant de la diphénylurée et de l'acide cyanurique.

Les alcalis étendus et les acides étendus ne l'attaquent ni à froid, ni même quand on chauffe. La potasse concentrée en dégage de l'ammoniaque et de l'aniline ; l'acide sulfurique à chaud dégage du gaz carbonique et forme de l'acide sulfanilique.

Les acides s'y combinent.

BENZYLURÉES.

Nous ne considérons ici que la monobenzylurée ; plus loin, on parlera des autres benzylurées.

BENZYLURÉE.

Éq... $C^{16}H^{10}Az^2O^2 = C^2H^3(C^{14}H^7)Az^2O^2$.

At... $C^8H^{10}Az^2O = CO\langle{}^{AzH^2.}_{AzH(CH^2.C^6H^5)}$.

Elle a été étudiée par Cannizzaro et Letts.

Formation. — Elle se forme dans plusieurs conditions, et spécialement :

1° Dans l'action du chlorure benzylique sur le cyanate de potasse en présence d'alcool (Cannizzaro). Elle est alors accompagnée de dibenzylurée;

2° Par action de l'ammoniaque alcoolique sur le benzylcarbimide (Letts);

3° Par le chlorhydrate de benzylamine et le cyanate de potasse (Paterno, Spica).

Préparation. — La monobenzylurée, obtenue par un procédé quelconque, est séparée de la dibenzylurée, qui peut l'accompagner, au moyen de l'eau qui dissout la monobenzylurée seule.

Propriétés. — La benzylurée cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 147-147°,5 (Cannizaro), à 144 degrés (Letts), presque insolubles dans l'eau froide, à peine solubles dans l'eau chaude et très solubles dans l'alcool.

Une température de 200 degrés décompose cette urée composée, qui se sublime alors en donnant de l'ammoniaque et de la dibenzylurée symétrique.

XYLYLURÉE.

Éq... $C^2H^3.C^{16}H^9.Az^2O^2$.

At... $CH^3.C^8H^9Az^2O = CO\langle{}^{AzH^2}_{AzH.C^8H^9}$.

La xylylurée est préparée avec la xylidine (Genz).

Elle cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 180 degrés, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau froide.

CYMYLURÉE.

Éq... $C^2H^3(C^{20}H^{13})Az^2O^2$.

At... $CO\langle{}^{AzH^2}_{AzH.C^{10}H^{13}}$.

Formation. — On fait réagir l'ammoniaque et le cyanate de cymyle, $C^2Az(C^{20}H^{13})O^2$ (Raab).

Propriétés. — Cette urée cristallise en petites aiguilles fusibles à 133 degrés, solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther à froid.

NAPHTYLURÉES.

Éq... $C^{22}H^{10}Az^{2}O^{2} = C^{2}H^{3}(C^{20}H^{7})Az^{2}O^{2}$.

At... $C^{11}H^{10}Az^{2}O = CO \left\langle \begin{matrix} AzH^{2} \\ AzH.C^{10}H^{7} \end{matrix} \right.$

Syn. — *Naphtylcarbamides, Mononaphtylurées.*

α-NAPHTYLCARBAMIDE.

Formation. — 1° On sature d'acide cyanique gazeux une solution saturée d'α-naphtylamine, solution faite dans l'éther anhydre (Schiff).

2° On chauffe à 150-160 degrés de l'urée et du chlorhydrate d'α-naphtylamine.

Propriétés. — On fait cristalliser l'amide dans l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique; il est en aiguilles brillantes qui, chauffées à 250 degrés, se décomposent sans fondre au préalable.

Cet amide est à peine soluble dans l'eau, assez soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool.

Si l'on rapproche le naphtylcarbimide de l'urée, on est conduit à supposer qu'un mélange de sulfate de naphtylamine et de cyanate de potasse donnera de la naphtylurée; or l'expérience donne simplement de l'urée ordinaire (Schiff).

β-NAPHTYLURÉE.

Syn. — β-*Naphtylcarbamide*, β-*Mononaphtylurée.*

Formation. — 1° On fait arriver de l'acide cyanique gazeux dans de la β-naphtylamine en dissolution dans l'éther anhydre. On évapore et on reprend le résidu par l'alcool bouillant, qui, par refroidissement, abandonne des cristaux (Schiff).

2° On chauffe à 150-160 degrés de l'urée et du chlorhydrate de β-naphtalidine (Cosiner).

Propriétés. — Aiguilles qui se ramollissent à 200 degrés et fondent à 287 degrés.

Cet amide est insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool bouillant.

II

URÉES BISUBSTITUÉES

DIPHÉNYLURÉES.

Il peut en exister deux : une diphénylurée symétrique et une diphénylurée dissymétrique.

DIPHÉNYLURÉE SYMÉTRIQUE.

$$\text{Éq...}\quad C^{26}H^{12}Az^{2}O^{2} = C^{2}H^{2}(C^{12}H^{5})^{2}Az^{2}O^{2}.$$

$$\text{At...}\quad C^{13}H^{12}Az^{2}O = CO\begin{cases}AzH.C^{6}H^{5}\\AzH,C^{6}H^{5}.\end{cases}$$

Syn. — *Diphénylcarbamide, Carbanilide.*

Formation. — Cette urée a été obtenue par Hofmann.

Elle s'obtient :

1° Quand on décompose par la chaleur la phénylurée;

2° Quand on chauffe le disulfocarbamide avec une dissolution alcoolique de potasse;

3° Quand on chauffe une solution alcoolique de sulfocarbamide avec de l'oxyde de mercure;

4° Quand on traite le cyanate de phényle par l'aniline;

5° Par action de l'oxychlorure de carbone sur l'aniline. Le mélange s'échauffe et se solidifie bientôt; le produit solide, mélange de chlorhydrate d'aniline et de diphénylurée, est traité par l'eau bouillante, qui le dissout par la diphénylurée;

6° On traite par la baryte le phénylcarbamate d'éthyle;

7° On chauffe le phénylcarbamate d'éthyle et l'aniline;

8° On distille du phénylcarbamate d'éthyle sec.

Préparation. — Pour préparer la diphénylurée, on peut avoir recours aux quatrième et cinquième procédés.

Propriétés. — Corps très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; cristallisant en aiguilles soyeuses par refroidissement de sa solution alcoolique.

Ces cristaux fondent à 205 degrés (Hofmann), à 225 degrés (Willm et Wischin); ils sont volatilisables sans altération; avec l'acide sulfurique, ils donnent de l'acide sulfanilique; avec les déshydratants, chlorure de zinc ou anhydride phosphorique, ils donnent de l'aniline et du phénylcarbimide (cyanate de phényle), $C^{2}Az(C^{12}H^{5})O^{2}$ (Hofmann).

Il existe des dérivés bromés de cette urée composée; on les obtient en partant des anilines bromées.

Nous allons les examiner.

Diphénylurée bibromée, $C^{26}H^8Br^4Az^2O^2$. — Composé obtenu par Otto.

On chauffe à 150-170 degrés de la bromaniline et de l'urée.

On traite encore par le brome le diphénylsulfocarbamide $C^2H^2(C^{12}H^5)^2Az^2S^2$ en solution alcoolique, et on sépare le soufre provenant de la réaction.

Petits prismes, à peine solubles dans l'alcool bouillant, sublimables, sans fusion, à 220-225 degrés.

Diphénylcarbamide ou diphénylurée tétrabromée, $C^{26}H^4Br^8Az^2O^2$. — Composé obtenu aussi par Otto. On chauffe en tubes, à 100 degrés, du brome et une solution alcoolique de disulfocarbamide.

Fines aiguilles blanches, sublimables vers 230-235 degrés.

DIPHÉNYLURÉE DISSYMÉTRIQUE.

Éq... $C^{26}H^{12}Az^2O^2$.

At... $C^{13}H^{12}Az^2O = CO\left\langle\begin{matrix} AzH^2 \\ Az(C^6H^5)^2. \end{matrix}\right.$

Formation. — On fait réagir l'oxychlorure de carbone sur la diphénylamine; on a un composé $C^2O^2Cl.Az(C^{12}H^5)$, dont la formule atomique de constitution est :

$$CO\left\langle\begin{matrix} Cl \\ Az(C^6H^5)^2. \end{matrix}\right.$$

Ce corps a été nommé chloro-uréide diphénylique, nom imparfait, car il est loin de présenter la formule attribuée à l'urée. Il est traité par l'ammoniaque alcoolique à 100 degrés (Michler).

Propriétés. — Belles aiguilles, fusibles à 189 degrés, solubles en bleu dans l'acide sulfurique. La potasse fondante les décompose et dégage du gaz carbonique, de l'ammoniaque et de la diphénylamine, réaction caractéristique au point de vue de la constitution, l'urée symétrique analogue donnant dans les mêmes conditions 2 équivalents de monophénylamine.

PHÉNYLBENZYLURÉE.

Éq... $C^{28}H^{14}Az^2O^2$.

At... $C^{14}H^{14}Az^2O = CO\left\langle\begin{matrix} AzH.C^6H^5 \\ AzH(CH^2.C^6H^5). \end{matrix}\right.$

Syn. — *Benzylphénylurée.*

On obtient cette phénylbenzylurée en faisant réagir l'aniline sur le benzylcarbimide.

Elle est en aiguilles, fusibles à 168 degrés, très facilement solubles dans l'alcool.

Par action de la chaleur, elle donne du cyanate de benzyle.

DIBENZYLURÉES.

DIBENZYLURÉE SYMÉTRIQUE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{30}H^{16}Az^2O^2 = C^2H^2(C^{14}H^7)^2Az^2O^2.$$

$$\text{At}\ldots\ C^{15}H^{16}Az^2O = CO\begin{cases}AzH.C^7H^7\\AzH.C^7H^7.\end{cases}$$

Formation. — Cette urée bisubstituée se forme :

1° Quand on chauffe à 200 degrés l'urée monosubstituée;

2° En même temps que la monobenzylurée dans la préparation de cette urée monosubstituée;

3° Par action de l'eau à 100 degrés sur le cyanate de benzyle;

4° Quand on chauffe à 100 degrés de l'azotate d'urée et de l'alcool benzylique. Il ne faut pas chauffer beaucoup au-dessus; car, à 150 degrés, on a du carbamate de benzyle (Campisi et Amato).

Propriétés. — Cristaux fins et allongés, incolores, fusibles à 167 degrés, solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau.

DIBENZYLURÉE DISSYMÉTRIQUE.

$$\text{At}\ldots\ C^{15}H^{16}Az^2O = CO\begin{cases}AzH^2\\Az(C^7H^7)^2.\end{cases}$$

Formation. — Cet isomère, dibenzylurée dissymétrique, se forme quand on fait bouillir une solution de chlorhydrate de dibenzylamine avec du cyanate de potasse.

Propriétés. — Gros prismes, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, fusibles à 124-125 degrés (Paterno et Spica).

Par décomposition, elle donnera une diamine; la dibenzylurée symétrique donnerait, dans les mêmes conditions, 2 équivalents de monamine.

DICRÉSYLURÉE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{30}H^{16}Az^2O^2 = C^2H^2(C^{14}H^7)^2Az^2O^2.$$

$$\text{At}\ldots\ C^{15}H^{16}Az^2O = CO\begin{cases}AzH.C^7H^7\\AzH.C^7H^7.\end{cases}$$

Formation. — Cette crésylurée se forme :

1° Par l'action de l'oxychlorure de carbone sur la paratoluidine;

2° Par action prolongée d'un excès de paratoluidine sur le chloro-uréide diphénylique (Michler).

Propriétés. — La dicrésylurée est un corps blanc, peu soluble dans l'alcool, fusible à 256 degrés.

CYMYLPHÉNYLURÉE.

$$\text{At...}\ CO\left\langle\begin{matrix}AzH.C^6H^5\\AzH.C^{10}H^{13}.\end{matrix}\right.$$

On l'obtient en faisant réagir l'aniline et le cyanate de cymyle (Raab).

Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 146 degrés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant.

DINAPHTYLURÉES.

$$\text{Éq...}\ C^{42}H^{16}Az^2O^2.$$
$$\text{At...}\ C^{21}H^{16}Az^2O = CH^2(C^{10}H^7)^2Az^2O.$$

Syn. — *Dinaphtylcarbamides.*

α-DINAPHTYLURÉE SYMÉTRIQUE.

$$\text{At...}\ CO\left\langle\begin{matrix}AzH.C^{10}H^7\\AzH.C^{10}H^7.\end{matrix}\right.$$

Cette dinaphtylurée a été découverte par Delbos.

Formation. — 1° On distille de l'oxalate acide de naphtylamine. Sous l'influence de la chaleur, il se forme du naphtylformiamide et du dinaphtyloxamide.

C'est par la distillation sèche de ce dernier corps que se produit la dinaphtylurée :

$$C^2(AzH.C^{20}H^7)^2O^4 = C^2O^2 + C^2H^2(C^{20}H^7)^2Az^2O^2;$$

2° On chauffe l'oxalylnaphtalide (Delbos, Zinin);

3° On chauffe à 160 degrés de l'urée et du chlorhydrate d'α-naphtylamine (Pagliani);

4° On fait bouillir du dinaphtylsulfocarbimide avec de la potasse.

Propriétés. — Cette urée cristallise dans l'alcool en très petites aiguilles; ces cristaux forment une masse soyeuse blanche, légère, et se colorent sous l'influence de la lumière.

Elle fond à 270 degrés en se décomposant, et distille avec décomposition au-dessus de 300 degrés. Elle est insoluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool bouillant.

β-DINAPHTYLURÉE SYMÉTRIQUE.

D'après Huhn, on a la *β-dinaphtylurée symétrique* quand on chauffe à l'ébullition un mélange d'alcool, d'eau et de β-carbodinaphtylimide, ou de l'alcool, de l'oxyde mercurique et de la β-dinaphtylsulfo-urée (Huhn).

Elle cristallise en aiguilles, fusibles à 293 degrés, peu solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

III

URÉES TRI ET TÉTRASUBSTITUÉES

TRIPHÉNYLURÉE.

Éq... $C^2H(C^{12}H^5)^3Az^2O^2$.

At... $CO\left\langle\begin{matrix}AzH.C^6H^5\\Az(C^6H^5)^2.\end{matrix}\right.$

On prépare la triphénylurée en utilisant l'action de l'aniline à 130 degrés sur le chloro-uréide diphénylique (Michler).

Cette urée est en cristaux allongés, fusibles à 136 degrés, solubles dans l'alcool; l'acide sulfurique la dissout en donnant une liqueur bleue.

La potasse donne de l'aniline et de la diphénylamine.

DIPHÉNYLCRÉSYLURÉE.

Éq... $C^2H(C^{12}H^5)^2(C^{14}H^7)Az^2O^2$.

At... $CO\left\langle\begin{matrix}AzH.C^7H^7.\\Az(C^6H^5)^2.\end{matrix}\right.$

Formation. — La diphénylcrésylurée se forme par action de la paratoluidine sur le chloro-uréide à 130 degrés (Michler).

Propriétés. — Aiguilles blanches, fusibles à 130 degrés. Elle est décomposée par la potasse en donnant de la paratoluidine et de la diphénylamine.

Si dans la préparation de cette urée on emploie un excès de paratoluidine et si on prolonge l'action pendant quelques heures, on obtient de la dicrésylurée $C^2H^2(C^{14}H^7)^2Az^2O^2$.

PHÉNYLDINAPHTYLURÉE.

Éq... $C^{54}H^{20}Az^2O^2$.

At... $CO\left\langle\begin{matrix}AzH.C^6H^5\\Az(C^{10}H^7)^2.\end{matrix}\right.$

Théoriquement, il existe une seconde phényldinaphtylurée.

La phényldinaphtylurée qui répond à la formule donnée $CO\left\langle\begin{matrix}AzH.C^6H^5.\\Az(C^{10}H^7)^2\end{matrix}\right.$

s'obtient en faisant réagir la ββ-dinaphtylamine et le phénylcarbinide (Gerhardt).

Elle cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, fusibles à 179 degrés et presque insolubles dans l'alcool froid.

TÉTRAPHÉNYLURÉE.

Éq... $C^2(C^{12}H^5)^4Az^2O^2$.

At... $CO \begin{cases} Az(C^6H^5)^2 \\ Az(C^6H^5)^2. \end{cases}$

Formation. — On obtient la tétraphénylurée par action à 210-220 degrés de la diphénylamine sur le chloro-uréide diphénylique. On fait cristalliser dans le chloroforme et on lave les cristaux avec de l'alcool dilué.

Propriétés. — Cette urée tétrasubstituée présente l'aspect de cristaux lourds et grenus, fusibles à 183 degrés. Elle est peu soluble dans l'alcool froid, et soluble dans l'alcool bouillant. A 250 degrés, l'acide chlorhydrique la dédouble en gaz carbonique et diphénylamine :

$$C^2(C^{12}H^5)^4Az^2O^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + 2[(C^{12}H^5)^2HAz].$$

IV

Composés mixtes.

On conçoit l'existence d'urées aromatiques dans lesquelles une partie de l'hydrogène de l'urée peut être remplacée par un corps de la série grasse. Nous les désignerons sous le nom d'urées mixtes.

DIPHÉNYL-DIÉTHYLURÉE.

$$\text{Éq...}\ C^2O^2 \begin{cases} Az \begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{cases} \\ Az \begin{cases} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5. \end{cases} \end{cases}$$

Formation. — Ce composé s'obtient par action de la diéthylamine sur le chloro-uréide diphénylurée (Michler).

On doit modérer les réactions en laissant tomber goutte à goutte la solution aqueuse de diéthylamine dans la solution chloroformique du chloro-uréide. Finalement on chauffe au bain-marie.

Propriétés. — On reprend par l'alcool le résidu, résultant de la réaction, et par cristallisation dans l'alcool, on obtient des petits cristaux plats, fusibles à 54 degrés. La formule de constitution donnée plus haut représente l'action de la potasse, cette base en dégageant de la diéthyl et de la diphénylamine.

DIPHÉNYL-DIÉTHYLURÉE.

$$\text{Éq...}\ C^2O^2 \left\langle \begin{array}{l} Az \left\langle \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \end{array} \right. \\ Az \left\langle \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ C^4H^5. \end{array} \right. \end{array} \right.$$

SYN. — *Urée-diphénylèthylée.*

Formation. — On fait réagir l'oxychlorure de carbone et l'éthylaniline. Le chlorure formé, $C^2O^2Cl.AzC^4H^5.C^{12}H^5$, est chauffé à 130 degrés avec un excès d'éthylamine.

Propriétés. — Cette urée est en beaux cristaux, qui sont obtenus au moyen de l'alcool; ils sont fusibles à 79 degrés. La potasse fondante donne de l'éthylanilide, ce qui répond à la formule de constitution.

V

URÉES COMPOSÉES A RADICAUX PHÉNOLIQUES POLYATOMIQUES

Un radical polyvalent remplacera plusieurs équivalents d'hydrogène. Cet hydrogène peut théoriquement être remplacé dans un seul équivalent d'urée.

Soit R'' bivalent, on peut avoir théoriquement :

$$C^2O^2.AzHR''AzH. — C^2O^2.AzH^2.AzR'',\ \text{ou}\ \left. \begin{array}{l} C^2O^2AzH^2AzH \\ C^2O^2AzH^2AzH \end{array} \right\} R''.$$

On connaît une urée formée par la substitution de R'' à 2 H dans une seule molécule d'urée : c'est la crésylène-urée, $C^2O^2Az^2H^2.C^{14}H^6$.

PHÉNYLÈNE-URÉE.

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^{10}Az^4O^4.$$

$$\text{At...}\ C^8H^{10}Az^4O^2 = \begin{array}{l} AzH^2 - CO - AzH \\ AzH^2 - CO - AzH \end{array} \Big\rangle C^6H^4.$$

On l'obtient en faisant digérer le chlorhydrate de phénylène-diamine, fusible à 63 degrés, avec du cyanate de potasse. On fait cristalliser dans l'eau.

Cristaux rougeâtres, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 300 degrés, donnant par sublimation des aiguilles étoilées incolores.

CRÉSYLÈNE-URÉE.

On connaît une crésylène-urée mono-uréique, et une crésylène-urée diuréique.

CRÉSYLÈNE-URÉE MONO-URÉIQUE.

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^8Az^2O^2 = C^2H^2(C^{14}H^6)Az^2O^2,$$
$$\text{At...}\ C^8H^8Az^2O = CO \left\langle \begin{matrix} AzH \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C^7H^6.$$

On traite la crésylène-sulfo-urée par l'oxyde mercurique en présence d'alcool (Lussy) :

$$C^{16}H^8Az^2S^2 + Hg^2O^2 = Hg^2S^2 + C^{16}H^8Az^2O^2.$$

On fait réagir le sulfate de crésylène-diamine sur le cyanate de potasse (Strauss).

Aiguilles solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 112 degrés.

CRÉSYLÈNE-URÉE.

$$\text{Éq...}\ C^{18}H^{12}Az^4O^4.$$
$$\text{At...}\ C^9H^{12}Az^4O^2 = \begin{matrix} AzH^2 - CO - AzH \\ AzH^2 - CO - AzH \end{matrix} \Big\rangle C^7H^6.$$

Syn. — *Crésylène-diurée.*

Cette urée est obtenue au moyen du cyanate de potasse et du sulfate de crésylène-diamine $C^{14}H^6.Az^2H^4$, fusible à 99 degrés, ou par action de l'ammoniaque et du cyanate de crésylène, $C^{14}H^6(C^2AzO^2)^2$.

Lamelles nacrées ou aiguilles brillantes, fusibles à 220 degrés, se combinant à l'acide chlorhydrique et à l'acide azotique.

Elle se conduit comme une base diacide ; le chlorhydrate est donc :

$$C^{18}H^{12}Az^4O^4.2HCl.$$

A 110 degrés, l'iodure d'éthyle la transforme en son dérivé diéthylique :

$$C^{18}H^{10}(C^4H^5)^2Az^4O^4, \text{ en atomes } \begin{matrix} AzH(C^2H^5) - CO - AzH \\ AzH(C^2H^5) - CO - AzH \end{matrix} \Big\rangle C^7H^6.$$

Cristaux, fusibles à 175 degrés (Lussy).

VI

URÉES A RADICAUX DÉRIVANT DES ALDÉHYDES

GÉNÉRALITÉS SUR LES URÉES ALDÉHYDIQUES

L'urée s'unit aux aldéhydes avec élimination d'eau. Le premier composé connu de cette nature fut décrit par Laurent et Gerhardt. Ce composé provient de l'union de 3 molécules d'aldéhyde benzoïque et de 4 molécules d'urée avec élimination de 3 molécules d'eau.

Les urées composées dérivées des aldéhydes ont été étudiées surtout par H. Schiff.

L'urée agissant sur les aldéhydes donne différents produits, dont l'étude des conditions de formation a permis de formuler des modes généraux de préparation.

On obtient, en effet, des urées résultant de la combinaison :

1° De 1 molécule d'aldéhyde et de 2 molécules d'urée;

2° De 2 molécules d'aldéhyde et de 3 molécules d'urée;

3° De 4 ou de 6 molécules d'aldéhyde et de 5 ou 7 molécules d'urée;

4° De n molécules d'aldéhyde et de $n+1$ molécules d'urée.

Les conditions de formation de ces composés sont les suivantes :

On a : 1° $C^nH^mO^2+2\,C^2H^4Az^2O^2 - H^2O^2$, en faisant réagir un aldéhyde sur une solution aqueuse ou alcoolique d'urée; 2° $2\,C^nH^mO^2+3\,C^2H^4Az^2O^2-2\,H^2O^2$, quand on a fait réagir l'urée pulvérisée; 3° et 4° quand on fait agir un excès d'aldéhyde sur les urées précédentes, on a :

$$n\,C^nH^mO^2 + (n+1)C^2H^4Az^2O^2 - n\,H^2O^2.$$

Les atomistes admettent que l'oxygène du groupe aldéhydique CHO est enlevé à l'état d'eau en s'unissant à 2 atomes d'hydrogène de 2 molécules d'urée et que le résidu aldéhydique diatomique soude les deux restes d'urée.

Les urées dérivant des aldéhydes sont souvent qualifiées uréides. On peut employer ce terme, tout en remarquant qu'il est plus régulièrement appliqué aux urées à radicaux d'acides. L'uréide le plus simple dérivé des aldéhydes est, en vertu des considérations précédentes, un diuréide. On peut, avec les mêmes raisons, se rendre compte de la formation des triuréides, etc... Mais il importe au plus haut point de ne pas donner à ces hypothèses une valeur trop absolue, car la formation de l'éthylidène-urée est en désaccord avec cette manière d'expliquer les faits :

$$C^2H^4Az^2O^2 + C^4H^4O^2 - H^2O^2 = \underbrace{C^2O^2Az^2H^3(C^4H^4)}_{\text{Éthylidène-urée}}.$$

Les diuréides aldéhydiques sont solides, peu solubles et neutres aux réactifs. Ils ne se combinent ni aux bases, ni aux acides, et ne donnent pas de sel de platine. Chauffés avec les acides, ils se décomposent en s'hydratant et régénèrent ainsi l'urée et l'aldéhyde.

BENZURÉIDES OU BENZILÈNE-URÉES.

BENZODIURÉIDE.

Éq... $C^{18}H^{12}Az^{4}O^{4}$.
At... $C^{9}H^{12}Az^{4}O^{2}$.

Formation. — On mélange une solution alcoolique d'urée et de l'aldéhyde benzoïque (Schiff).

Propriétés. — Poudre cristalline blanche, insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool, fusible à 195 degrés, décomposable plus haut avec formation d'hydrobenzamide.

NITROBENZODIURÉIDE.

Éq... $C^{18}H^{11}(AzO^{4})Az^{4}O^{4} + H^{2}O^{2}$.
At... $C^{9}H^{11}(AzO^{2})Az^{4}O^{2} + H^{2}O$.

On fait réagir l'hydrure de nitrobenzoyle et l'urée. Ce corps cristallise en aiguilles blanches renfermant 1 molécule d'eau, qu'elles perdent à 120 degrés. Il fond en se décomposant à 150 degrés.

DIBENZOTRIURÉIDE.

Éq... $C^{34}H^{20}Az^{6}O^{6}$.
At... $C^{17}H^{20}Az^{6}O^{3}$.

On l'obtient en faisant réagir à chaud un excès d'urée en solution alcoolique sur l'aldéhyde benzoïque.

C'est une masse cristalline.

TRIBENZOTÉTRA-URÉIDE.

Éq... $C^{50}H^{28}Az^{8}O^{8}$.
At... $C^{25}H^{28}Az^{8}O^{4}$.

Il se forme en faisant réagir l'aldéhyde benzoïque sur le benzodiuréide.

Masses confusément cristallines, fusibles à 240 degrés.

Le *benzoyluréide* de Gerhardt et Laurent est un mélange de différents uréides (Schiff).

ANISODIURÉIDE.

Éq... $C^{20}H^{14}Az^{4}O^{6}$.
At... $C^{10}H^{14}Az^{4}O^{3}$.

On met en contact de l'aldéhyde anisique et de l'urée en solution alcoolique et on attend quelques jours. Des cristaux tubulaires d'anisodiuréide se séparent au bout de huit ou dix jours.

DIANISOTRIURÉIDE.

Éq... $C^{38}H^{24}Az^{6}O^{10}$.
At... $C^{19}H^{24}Az^{6}O^{5}$.

Quand on chauffe à 130 degrés l'aldéhyde anisique et de l'urée, on obtient du dianisotriuréide en masses cristallines colorées.

BENZODIŒNANTHO-TÉTRA-URÉIDE.

Éq... $C^{50}H^{44}Az^{8}O^{8}$.
At... $C^{25}H^{44}Az^{8}O^{4}$.

A une solution alcoolique saturée d'œnanthodiuréide, on ajoute de l'aldéhyde benzoïque et on chauffe. On abandonne au repos, et au bout de vingt-quatre heures des cristaux commencent à se former, ils augmentent peu à peu et finalement toute la masse se solidifie. On lave à l'eau et à l'éther.

Dans les mêmes conditions le diœnanthyltri-uréide donne $C^{82}H^{76}Az^{12}O^{12}$.

SALICYLURÉIDES.

SALICYLDIURÉIDE.

Éq... $C^{18}H^{12}Az^{4}O^{6}$.

At... $C^{9}H^{12}Az^{4}O^{3} = C^{6}H^{4}(OH)CH \begin{cases} AzH - CO - AzH^{2} \\ AzH - CO - AzH^{2}. \end{cases}$

On fait réagir l'hydrure de salicyle sur une solution aqueuse d'urée.

Le salicyldiuréide cristallise en prismes renfermant 1 molécule d'eau, qu'ils perdent dans le vide. L'acétate de cuivre le précipite en vert-olive, le cuivre remplaçant l'hydrogène phénolique.

DISALICYLTRIURÉIDE.

Éq... $C^{34}H^{20}Az^{6}O^{10}$.

$$\text{At...}\ C^{17}H^{20}Az^{6}O^{5} = \begin{matrix} C^{6}H^{4}(OH)CH \\ \\ C^{6}H^{4}(OH)CH \end{matrix} \left\langle \begin{matrix} AzH - CO - AzH^{2} \\ Az - CO - AzH^{2} \\ AzH - CO - AzH^{2}. \end{matrix} \right.$$

Il se forme quand on chauffe l'hydrure de salicyle avec l'urée fondue. C'est une poudre cristalline jaune. L'acétate de cuivre agit sur sa solution comme sur celle du salicyldiuréide.

ÉTHYLSALICYLDIURÉIDE.

Éq... $C^{18}H^{11}(C^{4}H^{5})Az^{4}O^{6}$.

$$\text{At...}\ C^{9}H^{11}(C^{2}H^{5})Az^{4}O^{2} = C^{6}H^{4}(OC^{2}H^{5})CH \left\langle \begin{matrix} AzH - CO - AzH^{2} \\ AzH - CO - AzH^{2}. \end{matrix} \right.$$

Ce corps se forme en faisant réagir l'éthylsalicylol sur l'urée fondue (Schiff, *Zeits. für Chem.* [2], t. II, p. 636; *Bull. chim.*, 1869, t. XII, p. 60).

VII

URÉIDES AROMATIQUES

Nous pourrions diviser les uréides aromatiques comme nous avons divisé les uréides de la série grasse. Développer cette classification serait donc répéter sans nécessité ce qui a été dit dans le premier fascicule des amides.

Pour abréger, cette classification ne sera donc point reprise ici. Remarquons, cependant, que, si l'on voulait développer, dans une première famille on classerait, par exemple, le benzo-uréide et le dibenzo-uréide.

Dans une troisième famille se placent les acides oxybenzuramiques, etc., etc.

BENZO-URÉIDES.

BENZO-URÉIDE.

Éq... $C^{16}H^{8}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{8}H^{8}Az^{2}O^{2}$.

Préparation. — On chauffe 2 molécules d'urée et 1 molécule de chlorure benzoïque à 150-155 degrés. Après refroidissement, on lave à l'alcool et on reprend par l'alcool bouillant, ou encore, on chauffe à 145-150 degrés un mélange d'anhydride benzoïque et d'urée.

Par le refroidissement de la solution alcoolique, le benzo-uréide cristallise.

Propriétés. — Corps cristallisé en lames minces, rectangulaires, peu solubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans 100 parties d'alcool froid et dans 26 parties d'alcool bouillant.

Ces cristaux sont fusibles à 200 degrés.

Les deux composés suivants sont à rapprocher du benzo-uréide.

Métanitrobenzoyluréide. — Il résulte de l'action du chlorure de métanitrobenzoyle sur l'urée (Griess).

Lamelles rhombiques, peu solubles dans l'eau.

Métamidobenzoylurée. — Elle résulte de l'action du sulfure d'ammonium sur le composé précédent; 4 volumes d'hydrogène remplacent le même volume d'oxygène.

Aiguilles brillantes.

Le chlorhydrate et le chloroplatinate cristallisent bien.

DIBENZO-URÉIDE.

Éq.. $C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6}$.

At... $C^{15}H^{12}Az^{2}O^{3} = COAz^{2}H^{2}(C^{7}H^{5}O)^{2}$.

Il se produit dans des conditions comparables à celles dans lesquelles se forme le diacéto-uréide.

On fait agir l'oxychlorure de carbone sur le benzamide.

Fines aiguilles soyeuses, très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, surtout dans l'alcool bouillant; fusibles et volatilisables sans décomposition.

Cet uréide est décomposable à chaud par les acides concentrés en ammoniaque et acide benzoïque.

ACTION DU CHLORURE BENZOLSULFONIQUE SUR L'URÉE

Le chlorure benzolsulfonique, $C^{12}H^{5}.S^{2}O^{4}.Cl$, et l'urée réagissent à 100 degrés (Elander) :

$$C^{12}H^{5}.S^{2}O^{4}.Cl + 2\,C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2} = C^{12}H^{5}.S^{2}O^{2}.Az^{4}H^{5}(C^{2}O^{2})^{2} + HCl + H^{2}O^{2}.$$
$$\ldots\ldots = C^{16}H^{10}Az^{4}S^{2}O^{6} + HCl + H^{2}O^{2}.$$

On a donné à la combinaison $C^{16}H^{10}Az^{4}S^{2}O^{6}$, en atomes : $C^{8}H^{10}Az^{4}SO^{3}$, la formule de constitution

$$C^{6}H^{5}.SO\left\langle\begin{array}{l}AzH\\AzH\\AzH.CO.AzH^{2}.\end{array}\right.\quad\begin{array}{l}AzH\\AzH\end{array}\!\!\Big\rangle CO$$

Elle cristallise dans l'eau en masses hémisphériques.

Au-dessus de 100 degrés, le mélange d'urée et de chlorure sulfonique donne une autre combinaison cristallisable, $C^{14}H^9Az^3S^2O^4 + H^2O^2$,

$$\text{En atomes } C^7H^9Az^3SO^2 + H^2O = C^6H^5SO\langle{}^{AzH}_{AzH.CO.AzH^2} + H^2O\ (?).$$

ACIDES OXYBENZURAMIQUES.

Éq... $C^{16}H^8Az^2O^6$.
At... $C^8H^8Az^2O^3 = AzH^2.CO.AzH.C^6H^4.COOH$.

ACIDE ORTHOXYBENZURAMIQUE.

Syn. — *Acide ortho-uramidobenzoïque.*

Formation. — Cet acide est formé en faisant réagir le chlorhydrate de l'acide orthoxyamidobenzoïque sur le cyanate de potasse (Menschutkin), ou en décomposant par l'acide chlorhydrique l'oxybenzuramate d'éthyle (Griess).

Préparation. — On ajoute une solution concentrée de cyanate de potasse à une solution saturée et bouillante de chlorhydrate d'acide orthoamidobenzoïque. L'acide oxybenzuramique se sépare par le refroidissement et est purifié par cristallisations. On peut laisser la réaction se produire à froid.

Propriétés. — Quand on fait réagir les nitrites sur cet acide, il donne un *acide dinitro-uramidobenzoïque*, lequel dans l'eau bouillante se décompose en eau, acide carbonique, ammoniaque et acide nitroamidobenzoïque.

ACIDE MÉTA-URAMIDOBENZOIQUE.

$C^{16}H^8Az^2O^6 + H^2O^2$.

Formation. — 1° Il est formé par action d'une solution aqueuse bouillante de sulfate amidobenzoïque sur le cyanate de potasse (Menschutkin) :

$$(C^{14}H^7AzO^4)^2H^2S^2O^8 + 2\,KCAzO^2 = K^2S^2O^8 + 2\,C^{16}H^8Az^2O^6.$$

2° Friess l'a obtenu aussi en traitant par l'acide chlorhydrique l'acide éthoxylcarbamidobenzoïque :

$$C^{20}H^{12}Az^2O^6 + H^2O^2 = C^{16}H^8Az^2O^6 + C^4H^6O^2.$$

3° Il se forme encore en fondant de l'urée avec de l'acide amidobenzoïque (Griess, *Ber. deut. chem. Gesell.*, t. II, p. 47) :

$$C^{14}H^5.AzH^2.O^4 + C^2H^4Az^2O^2 = C^{16}H^8Az^2O^6 + AzH^3.$$

4° On l'obtient par action ménagée de l'eau de baryte bouillante sur la métamidobenzoylurée ou sur la benzoylglycolcyamine.

5° Quand on évapore au bain-marie, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, de l'acide métacyanamidobenzoïque, il se transforme en acide méta-uramidobenzoïque. Il cristallise dans l'eau avec 1 molécule d'eau.

Préparation. — Le produit de ces réactions demande simplement à être purifié avec du noir.

Propriétés. — Cet acide cristallise dans l'eau en petites aiguilles. A 100 degrés, 1 partie se dissout dans 98 p. 5 d'eau. Il est un peu plus soluble dans l'alcool. Chauffé, il fond à 200 degrés en se décomposant et donne de l'urée et du benzoyluréide. Il cristallise avec 1 molécule d'eau qu'il ne perd qu'à 100 degrés.

Distillé avec l'anhydride phosphorique, il donne de l'amidobenzonitrile. Les lessives alcalines le décomposent en acide amidobenzoïque, acide carbonique et ammoniaque. C'est un acide monobasique, dont les sels ont été étudiés par Menschutkin.

Sel ammoniacal. — Il renferme 1 molécule d'eau.

Sel de potasse. — C'est un sel anhydre quand il a été conservé dans un exsiccateur à acide sulfurique.

Sel de chaux, $C^{16}H^7CaAz^2O^6 + 2H^2O^2$. — Ce sel s'obtient en faisant réagir l'acide libre sur le carbonate de chaux.

Aiguilles cristallines, massées en boules, assez solubles dans l'eau.

Sel de plomb, $C^{16}H^7PbAz^2O^6 + H^2O^2$. — Sel obtenu à l'état de précipité, soluble dans l'eau chaude et décomposé par l'eau bouillante.

Sel d'argent, $C^{16}H^7AgAz^2O^6$. — C'est un précipité caséeux, qui, conservé un certain temps sous l'eau, devient cristallin.

On a préparé de très nombreux dérivés de cet acide. Indiquons-les rapidement.

AMIDE OXYBENZURAMIQUE.

Éq... $C^{16}H^7.AzH^2.Az^2O^4$.
At... $C^8H^7.Az^2O^2.AzH^2$.

Cet amide se forme par action du cyanate de potasse sur le chlorhydrate d'amidobenzamide.

Il cristallise dans l'eau en houppes ou en cristaux plats, peu solubles dans l'eau ou dans l'alcool, assez solubles dans l'eau bouillante. Chauffé, il fond en se décomposant.

Les acides ou les alcalis bouillants le décomposent en ammoniaque et acide uramidobenzoïque.

ÉTHER ÉTHYL-MÉTA-URAMIDOBENZOÏQUE.

Éq... $C^{20}H^{12}Az^{2}O^{6}$.
At... $C^{10}H^{12}Az^{2}O^{3} = C^{8}H^{7}.C^{2}H^{5}.Az^{2}O^{3}$.

Formation. — On le forme en fondant de l'urée et de l'éther éthylamidobenzoïque; mais il est préférable de traiter par le cyanate de potasse une solution chlorhydrique d'éther éthylamidobenzoïque.

On l'obtient encore en fondant avec précaution de l'acide éthoxylcarbimidamidobenzoïque.

Propriétés. — Il présente l'aspect de cristaux plats, fusibles à 176 degrés, à peu près insolubles dans l'eau, et qui, longtemps maintenus en fusion ou distillés rapidement, se transforment en urée et *acide carboxamidobenzoïque* (urée dibenzoïque), $C^{30}H^{12}Az^{2}O^{10}$,

$$\text{At...}\ C^{15}H^{12}Az^{2}O^{5} = CO\left\langle\begin{matrix}AzH.C^{6}H^{4}.COOH\\AzH.C^{6}H^{4}.COOH\end{matrix}\right.\ \text{(Traube).}$$

Ce même *acide urodibenzoïque* se forme également quand on chauffe un mélange d'acide uramidobenzoïque et d'acide amidobenzoïque à 175 degrés, ou 1 molécule d'urée et 2 molécules d'acide amido-benzoïque à 130 degrés (Traube).

ACIDE ÉTHYLURAMIDOBENZOÏQUE.

Éq... $C^{20}H^{12}Az^{2}O^{6}$.
At... $C^{10}H^{12}Az^{2}O^{3} = AzH(C^{2}H^{5})CO.AzH.C^{6}H^{4}.COOH$.

Formation. — On ajoute une solution alcoolique froide d'acide amidobenzoïque à de l'éther éthylcyanique.

Propriétés. — Corps cristallisant en fines aiguilles à peine solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool bouillant, et possédant une réaction acide.

L'acide azotique ne l'attaque pas même à chaud, tandis que les solutions alcalines le décomposent par une longue ébullition.

C'est un acide monobasique.

Le *sel de baryte* $C^{20}H^{11}BaAz^{2}O^{6} + 3HO$ a été obtenu en aiguilles très petites, assez solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'argent* $C^{20}H^{11}AgAz^{2}O^{6}$ est en petits cristaux plats et allongés.

ACIDE NITRO-URAMIDOBENZOÏQUE.

Éq... $C^{16}H^7Az^3O^{10} = C^{16}H^7(AzO^4)Az^2O^6$.
At... $C^8H^7Az^3O^5 = AzH^2.CO.AzH.C^6H^3(AzO^2)COOH$.

Griess a obtenu les trois isomères en faisant bouillir les trois acides dinitro-uramidobenzoïques avec de l'ammoniaque étendue :

$$C^{16}H^6(AzO^4)^2Az^2O^6 + AzH^3 + H^2O^2 = C^{16}H^7(AzO^4)Az^2O^6 + AzH^4AzO^6.$$

Préparation. — La réaction précédente étant effectuée, on verse dans la solution bouillante du chlorure de baryum ; un des sels de baryum se sépare. Dans la liqueur filtrée et concentrée, un second isomère se sépare ; puis le troisième cristallise ensuite.

Désignons le premier sel par α, le second par β, le troisième par γ.

Propriétés. — α. Aiguilles ou cristaux plats et fins jaune d'or, presque insolubles dans l'eau froide, légèrement solubles dans l'eau bouillante et assez solubles dans l'alcool chaud. L'hydrogène naissant le transforme en acide α-amido-uramidobenzoïque. Sels généralement peu solubles.

β. Fines aiguilles jaune d'or. Même solubilité que α ; l'hydrogène naissant le transforme en acide β-amido-uramidobenzoïque.

γ. Aiguilles jaunes, décomposables lentement par l'eau bouillante en gaz carbonique, ammoniaque et acide nitroamidobenzoïque. L'hydrogène naissant le transforme en acide γ-amidocarbamidobenzoïque.

ACIDES DINITRO-URAMIDOBENZOÏQUES.

Éq... $C^{16}H^6Az^4O^{14} = C^{16}H^6(AzO^4)^2Az^2O^6$.
At... $C^8H^6Az^4O^7 = COAz^2H^3[C^7H^3(AzO^2)^2O^2]$.

Ils se forment par action de l'acide azotique fumant sur l'acide uramidobenzoïque. Les trois acides isomères se forment à la fois.

Par action du même acide sur les trois acides mononitro-uramidobenzoïques, on a les trois acides.

Ils ont des propriétés communes.

On différencie les acides α, β et γ surtout par leur sel de baryte.

Le *sel de baryte de l'acide* α est un précipité jaune d'or. Cristaux microscopiques.

Le *sel de baryte de l'acide* β est jaune vert et amorphe.

Le *sel de baryte de l'acide* γ est en aiguilles longues, fines et jaunes (Griess, *Ber.*, t. V, p. 197).

ACIDES AMIDO-URAMIDOBENZOÏQUES.

Éq... $C^{16}H^9Az^3O^6$.
At... $C^8H^9Az^3O^3 = COAz^2H^3[C^7H^4(AzH^2)O^2]$.

On obtient l'*acide* α par action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur l'acide α-nitro-uramidobenzoïque.

On obtient l'*acide* β par même action sur l'acide β-nitro-uramidobenzoïque (Griess).

On obtient l'*acide* γ par la même réaction. Il donne immédiatement de l'acide γ-amidocarboxamidobenzoïque.

L'*acide* α donne un chlorhydrate cristallisé très peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et un précipité avec l'azotate d'argent.

L'*acide* β a donné par ébullition, avec l'acide chlorhydrique concentré ou les alcalis, de l'ammoniaque et un acide β-*amidocarboxamidobenzoïque*, $C^{16}H^6Az^2O^6$, dont le sel ammoniacal est en longs cristaux peu solubles; le sel barytique cristallise avec 4 équivalents d'eau (ou 4 molécules pour la formule atomique).

L'*acide* γ est en aiguilles microscopiques, presque insolubles dans les dissolvants neutres.

De ces acides, on pourrait rapprocher l'acide *thio-uramidobenzoïque*, $C^{16}H^8Az^2O^4S^2$ (Arzruni, *Ber.*, t. IV, p. 407).

ACIDE PARA-URAMIDOBENZOÏQUE.

Formation. — 1° On fond ensemble de l'acide para-amidobenzoïque et de l'urée.

2° On fait réagir le chlorhydrate de l'acide para-amidobenzoïque sur le cyanate de potasse (Griess).

Propriétés. — Cristaux allongés, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant. Le *sel de baryte* est soluble dans l'eau.

L'acide azotique fumant le transforme en *composé dinitré*, cristallisant en petits prismes plats blanc jaunâtre, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool et dans l'éther (Griess, *Ber.*, t. V, p. 855).

ACIDE PARA-URAMIDOBENZOÏQUE.

Cet acide est identique avec l'acide uramidodracylique.

ACIDE URANTHRANILIQUE.

On fait agir le cyanate de potasse sur l'acide anthranilique (Griess).

Le produit obtenu semble être l'acide uramique.

Par fusion de l'acide anthranilique et de l'urée, on a un composé $C^{16}H^{6}Az^{2}O^{4}$, qui semble être l'*acide cyananthranilique*.

ACIDE ANISURAMIQUE.

Éq... $C^{18}H^{10}Az^{2}O^{8}$.

At... $C^{9}H^{10}Az^{2}O^{4} = \left.\begin{matrix} AzH^{2}-CO-AzH \\ COOH \end{matrix}\right\rangle CH^{3}O.C^{6}H^{3}$.

Cet uréide se forme quand on mélange une solution de chlorhydrate d'acide amidoanisique avec une quantité équivalente de cyanate de potasse (Menschutkin).

Il cristallise en aiguilles par refroidissement de sa solution dans l'eau bouillante qui, du reste, en dissout très peu, 1/2000 seulement.

Le sel de chaux cristallise en aiguilles avec 7 équivalents d'eau (7 molécules pour la formule atomique).

ACIDE URAMIDOHIPPURIQUE.

Éq... $C^{20}H^{11}Az^{3}O^{8}$.

At... $C^{10}H^{11}Az^{3}O^{4} = COAz^{2}H^{3}.C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} COAzHCH^{2} \\ COOH. \end{matrix}\right.$

Syn. — *Acide oxyhippuramique.*

Cet acide s'obtient en fondant un mélange d'urée et d'acide méta-amidohippurique (Griess).

Il est en masses mamelonnées, solubles dans l'eau bouillante. Les acides le décomposent par une ébullition prolongée en glycocolle et acide uramidobenzoïque.

C'est un acide monobasique, précipitant les sels d'argent. Le précipité est cristallisé.

Dans la réaction qui donne naissance à l'acide uramidohippurique, il se produit aussi une petite quantité d'un acide dont la formule est $C^{38}H^{18}Az^{4}O^{14}$, qui est de l'acide carboxamidohippurique, acide bibasique.

ACIDES DIOXYBENZURAMIQUES.

Éq... $C^{30}H^{12}Az^{2}O^{10}$.

At... $C^{15}H^{12}Az^{2}O^{5} = CO\begin{cases} AzH.C^{6}H^{4}.COOH \\ AzH.C^{6}H^{4}.COOH. \end{cases}$

SYN. — *Acides dioxybenzuramiques.*

Voy. plus haut *Éther éthyl-méta-uro-amidobenzoïque*, page 1340.

Le second acide dioxybenzuramique ressemble beaucoup à son isomère, l'acide carboxamidobenzoïque.

Dans sa formation par fusion de l'urée avec l'acide amidodracylique, il est accompagné d'acide uramidodracylique.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc amorphe.

Le *sel de baryum* est en petits grains cristallins, blancs, amorphes.

On connaît l'acide dimétoxy- et l'acide diparoxybenzuramique.

Ces acides sont des corps presque insolubles dans les dissolvants neutres (voy. Griess, *Zeit. für Chem.*, 1868, p. 389, 650; *Ber.*, 1869, p. 47 et 434; *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. I, 233; t. IV, 293; t. V, 192, 453; Traube, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1882, p. 2128).

DÉRIVÉS AROMATIQUES DU CYANAMIDE.

CYANAMIDES SUBSTITUÉS A RADICAUX AROMATIQUES ACIDES

Les cyanamides substitués à radicaux acides ont été préparés surtout avec les acides de la série grasse.

Dans la série aromatique ce groupe est représenté par le benzoylcyanamide. Les composés analogues se formeraient par action des chlorures d'acides aromatiques sur le sodium-cyanamide.

BENZOYLCYANAMIDE.

Formation. — On fait réagir le sodium-cyanamide sur le chlorure de benzoyle.

Préparation. — Le sodium-cyanamide est mis en solution éthérée, ou, plus exactement, délayé dans l'éther; on ajoute une solution éthérée de chlorure de benzoyle. Le mélange s'échauffe, s'épaissit et est agité et refroidi s'il en est besoin. On chauffe ensuite au réfrigérant ascendant jusqu'à apparition d'une coloration jaune.

A ce corps se rattache le *sodium-benzoyl-cyanamide :*

$$\text{Éq}\ldots\ C^2Az^2.Na.C^{14}H^5O^2,$$

$$\text{At}\ldots\ Az\begin{cases}Na\\CAz\\CO.C^6H^5,\end{cases}$$

qui se forme quand, à une solution de benzoylcyanamide en solution éthérée, on ajoute de l'éthylate de soude. A la distillation, ce corps se dédouble en cyanate de soude et en benzonitrile.

La solution éthérée de ce corps donne, sous l'influence de l'acide chlorhydrique gazeux, du chlorhydrate de cyanamide et du benzoylcyanamide (Gerlich, *Bull. chim.*, t. XXVIII, p. 113).

CYANAMIDES SUBSTITUÉS A RADICAUX PHÉNOLIQUES

PHÉNYLCYANAMIDE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{14}H^6Az^2 = C^2H(C^{12}H^5)Az^2.$$
$$\text{At}\ldots\ C^7H^6Az^2 = AzC.AzH.C^6H^5.$$

Syn. — *Cyananilide.*

Le cyananilide a été découvert par Cahours et Cloëz.

Préparation. — 1° On fait arriver un courant de chlorure de cyanogène gazeux, pur et sec, dans de l'éther tenant en dissolution de l'aniline. On sépare par filtration le chlorhydrate d'aniline formé, et on distille la solution éthérée. Il reste un produit visqueux qui devient solide en refroidissant (Cahours et Cloëz).

2° On fait agir l'oxyde de plomb sur la monophényl-sulfo-urée, en solution potassique aqueuse. On neutralise ensuite par l'acide acétique et il se dépose des paillettes incolores :

$$[C^2H(C^{12}H^5)Az^2]^2.3H^2O^2.$$

3° Il se forme aussi dans la décomposition spontanée de la monophénylguanidine (Rathke) :

$$C^2H^4(C^{12}H^5)Az^3 = AzH^3 + C^2H(C^{12}H^5)Az^2.$$

Propriétés. — Le phénylcyanamide est rougeâtre et ressemble un peu à la colophane. Quand il a été obtenu par le second procédé de préparation, l'hydrate formé tombe en déliquescence dans l'exsiccateur à acide sulfurique, et il finit par cristalliser; les cristaux formés sont anhydres.

Il fond à 36 degrés et se transforme, à la température ordinaire, en *triphénylcyanuramide* (Hofmann).

Chauffé au bain-marie avec de l'alcool et du chlorhydrate d'aniline, il s'y combine et donne du chlorhydrate de diphénylguanidine-β (Cahours et Cloëz).

Un courant d'hydrogène sulfuré, dirigé dans sa solution benzénique, donne de la monophénylsulfo-urée, dont les cristaux se forment peu à peu (Weith).

Il donne un *chloroplatinate* $[C^2H(C^{12}H^5)Az^2HCl^2]PCl^4$.

On connaît aussi un *composé argentique* qui paraît être :

$$[C^2H(C^{12}H^5)Az^2]^2Ag.$$

Cette formule est douteuse.

CHLOROCYANILIDE.

Éq... $C^{30}H^{12}Az^5Cl$.
At... $C^{15}H^{12}Az^5Cl$.

SYN. — *Chlorophénylcyanilide.*

Cette qualification n'est point appliquée à un dérivé de substitution de phénylcyanimide ; la formule montre qu'il s'agit d'un composé bien différent.

Formation. — On combine le chlorure de cyanogène et le phénylcyanamide :

$$C^2AzCl + [C^2H(C^{12}H^5)Az^2]^2 = C^{30}H^{12}Az^5Cl.$$

Préparation. — On introduit du chlorure de cyanogène solide et pulvérisé dans un ballon renfermant de l'eau tiède, de l'aniline et un peu d'alcool. Immédiatement une poudre blanche se sépare : c'est du chlorocyanilide.

Propriétés. — Il est peu soluble dans l'alcool froid ; mais l'alcool bouillant le dissout bien et, en refroidissant, il l'abandonne en lamelles brillantes. Quand on chauffe cet amide, il fond et, après refroidissement, laisse une masse de cristaux radiés. Si l'on chauffe au-dessus du point de fusion, du gaz chlorhydrique se dégage.

DIPHÉNYLCYANAMIDE.

Éq... $C^2(C^{12}H^5)^2Az^2$.
At... $AzC.Az(C^6H^5)^2$.

Formation. — 1° On fait réagir le chlorure de cyanogène sur la diphénylamine, au-dessus de 250 degrés. C'est le produit principal de la réaction. On le sépare au moyen de l'alcool bouillant.

2° On maintient le chlorhydrate de tétraphénylguanidine, bien déshydraté, à 280-300 degrés pendant quatre ou cinq heures.

Propriétés. — Cristaux rhomboédriques obtus, brillants, fusibles à 292 degrés, insolubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'essence de térébenthine chaude.

L'acide sulfurique concentré le dissout et donne une liqueur violette ; à haute température, il en dégage un peu de benzonitrile.

L'acide chlorhydrique, à 200 degrés, donne du gaz carbonique, de l'ammoniaque et de la diphénylamine. La potasse agit de même (W. Weith, *Bull. chim.*, t. XXIII, p. 37).

PHÉNYLCYANURAMIDE.

Éq... $C^6H^3(C^{12}H^5)^3Az^6$.
At... $C^3H^3(C^6H^5)^3Az^6$.

Syn. — *Triphénylmélamine.*

Il résulte de la polymérisation spontanée du phénylcyanamide à la température ordinaire (Hofmann).

Il cristallise dans l'alcool en prismes pyramidés, légèrement solubles dans l'eau bouillante, et fusibles à 162-163 degrés.

Sa solution alcoolique, sous l'influence de l'acide chlorhydrique bouillant, donne de l'isocyanurate de phényle, fusible à 264 degrés.

Il se combine à 2 HCl et donne un chloroplatinate.

CYANAMIDE ET ACIDES SULFOCONJUGUÉS AROMATIQUES

Le cyanamide se combine avec ces acides. C'est ainsi que l'acide sulfanilique et le cyanamide donnent de l'α-amidophénylsulfocyamine.

Quand on chauffe au bain-marie 18 grammes d'acide sulfanilique, dans 200 centimètres cubes d'eau, 3 grammes de cyanamide et 20 à 25 gouttes d'ammoniaque, la solution filtrée chaude abandonne, par le refroidissement, de l'α-amidophénylsulfocyamine ou sulfanilocyamine (Ville, *Comp. rend.*, t. CIV, p. 1281).

DÉRIVÉS DU CARBODIIMIDE

Certains composés se conduisent comme s'ils dérivaient du carbodiimide :

$$\text{At...}\ C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup AzH\\ \diagdown\!\!\diagdown AzH,\end{matrix}$$

isomère non isolé du cyanamide.

Ces composés sont :

CARBÉTHYLPHÉNYLIMIDE.

Éq... $C^{18}Az^2H^{10}$.
At... $C^9Az^2H^{10} = C^2H^5Az : C : AzC^6H^5$.

Ce corps résulte de l'action lente de l'oxyde de plomb pulvérisé sur l'éthylphénylsulfo-urée dissoute dans la benzine. On filtre, on évapore et on obtient une masse visqueuse qui, peu à peu, devient cristalline.

C'est un corps doué d'une odeur irritante et qui se combine au gaz chlorhydrique à molécules égales; ce chlorhydrate est blanc et cristallin (W. Weith, *Bull. chim.*, t. XXVI, p. 168).

CARBODIPHÉNYLIMIDE.

Éq... $C^{26}Az^2H^{10}$.
At... $C^{13}Az^2H^{10} = C^6H^5.Az : C : AzC^6H^5$.

Il se forme quand on fait réagir l'oxyde de mercure sur la diphényl-sulfo-urée en solution alcoolique ou benzinique. L'alcool doit être absolu.

Après filtration et évaporation, reste une masse sirupeuse qui bientôt cristallise.

Les cristaux sont peut-être un polymère.

On l'obtient encore dans la distillation sèche de l'α-triphénylguanidine.

L'alcool aqueux transforme ce corps en diphénylurée.

L'hydrogène sulfuré donne à froid de la diphényl-sulfo-urée; l'ammoniaque donne de la diphénylguanidine et l'aniline de l'α-triphénylguanidine. Le sulfure de carbone, à 150 degrés, donne du phénylsulfocarbimide.

Le *chlorhydrate* $C^2(Az.C^{12}H^5)^2.HCl$ résulte de l'action du gaz chlorhydrique sur la solution benzénique. Il y a d'abord formation d'un précipité, le liquide s'échauffe et le précipité se dissout pour se séparer en aiguilles prismatiques brillantes (W. Weith, *Bull. chim.*, t. XXI, p. 312; t. XXII, p. 82; t. XXIII, p. 509; t. XXVII, p. 182).

CARBOPHÉNYL-P-TOLYLIMIDE.

Éq... $C^{28}H^{12}Az^2$.
At... $C^{14}H^{12}Az^2 = C \begin{cases} (Az.C^6H^5) \\ (Az.C^7H^7). \end{cases}$

Préparation. — On ajoute de l'oxyde mercurique à un mélange bouillant de phényl-para-tolylsulfo-urée et de benzine (Huhn, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 2407). Après refroidissement on filtre, et l'imide reste en dissolution.

Propriétés. — C'est un liquide mobile, faiblement jaunâtre, bouillant à 325-330 degrés, qui s'épaissit à la longue, mais qui, par simple distillation, revient à son état primitif.

L'alcool étendu le transforme en phényl-p-crésylurée, fusible à 211 degrés.

L'hydrogène sulfuré, en présence de toluène bouillant, donne de la phényl-p-crésylsulfo-urée, fusible à 135 degrés.

Le sulfure de carbone, réagissant à chaud, donne deux corps : l'un fusible à 26 degrés, bouillant à 235-240 degrés, comme le sulfocyanate de crésyle ; l'autre bouillant à 220-225 degrés (Huhn, *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 330).

CARBOPHÉNYL-ORTHOCRÉSYLIMIDE.

On l'obtient comme le composé précédent, dont il présente les principales propriétés.

Il bout à 320-325 degrés.

CARBODITOLYLIMIDE.

Éq... $C^{30}H^{14}Az^2$.
At... $C^{15}H^{14}Az^2 = CH^3.C^6H^4.Az : C : Az.C^6H^4.CH^3$.

Formation. — On fait réagir en solution dans la benzine la ditolylsulfo-urée sur l'oxyde mercurique (Will).

La carbonyl-ditolyl-sulfo-urée, au-dessus de son point de fusion, se dédouble en oxysulfure de carbone et en carboditolylimide (Will).

Propriétés. — Ce corps cristallise dans l'éther en prismes épais, fusibles à 60 degrés, bouillant sans décomposition au-dessus de 230 degrés.

Il est très soluble dans la benzine et dans l'éther.

C'est un composé peu stable, car chauffé avec les acides, les alcalis, ou même avec l'eau, il donne de la ditolylurée.

Par combinaison avec l'aniline, il forme de la phénylditolylguanidine.

α-CARBODINAPHTYLIMIDE.

Éq... $C^{44}H^{14}Az^2$.
At... $C \lessdot \begin{matrix} AzC^{10}H^7 \\ AzC^{10}H^7 \end{matrix}$.

Préparation. — On l'obtient en chauffant au réfrigérant ascendant l'α-dinaphtyl-sulfo-urée en présence d'un excès d'oxyde de mercure et de benzine séchée sur du sodium. La solution filtrée laisse par évaporation une masse opaque qu'on traite par l'éther de pétrole. La solution de pétrole est évaporée

et le résidu repris par un mélange de benzine et d'éther qui, en s'évaporant, donne le composé cristallisé.

Propriétés. — L'α-carbodinaphtylimide est en grands prismes pyramidés, fusibles à 93-94 degrés.

Sa solution dans l'alcool fort étant chauffée, une addition suffisante d'eau y détermine la précipitation à froid d'α-dinaphtylurée, fusible à 270 degrés.

L'hydrogène sulfuré donne de l'α-dinaphtyl-sulfo-urée, fusible à 196 degrés.

Le sulfure de carbone, après cinq heures de chauffe a 209 degrés, donne du sulfocyanate de naphtyle, fusible à 58 degrés (A. Huhn, *Ber.*, t. XIX, p. 2404; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 329).

β-CARBODINAPHTYLIMIDE.

Il s'obtient comme le composé précédent. C'est un corps en cristaux blancs, fusibles à 145-146 degrés.

Avec le sulfure de carbone à 200 degrés on a du sulfocyanate de naphtyle, fusible à 61-62 degrés (A. Huhn).

DERIVÉ DU DICYANODIAMIDE

Au *dicyanodiamide* se rattache le DIBENZOYLDICYANODIAMIDE :

$$\text{Éq...}\ (C^2Az^2H.C^{14}H^5O^2)^2.$$
$$\text{At...}\ (CAz^2H.C^7H^5O)^2.$$

C'est un sublimé blanc, qui se forme quand on chauffe la tribenzoylmélamine.

Ces cristaux fondent à 120 degrés et sont très solubles dans l'alcool (G. Gerlich, *Bull. chim.*, t. XXVIII, p. 113).

DÉRIVÉS DE LA MÉLAMINE

A la *mélamine* se rattache la TRIPHÉNYLMÉLAMINE, $C^6H^3Az^6(C^{12}H^5)^3$ (voy. *Phénylcyanamide*).

Les cristaux, séparés de la solution aqueuse, fondent à 162-163 degrés.

Elle se combine à 2HCl, et donne un chloroplatinate jaune, cristallin (Hofmann).

PSEUDOTRIPHÉNYLMÉLAMINE.

C'est un produit condensé. Il est en prismes jaunes, infusibles à 360 degrés. Il se sublime pendant la distillation sèche de la tribenzoylmélamine.

Ce corps est à peine soluble dans les dissolvants ordinaires (Gerlich, *Bull. chim.*, t. XXVIII, p. 113).

TÉTRAPHÉNYLMÉLAMINE.

Éq... $C^6H^2(C^{12}H^5)^4Az^6$.
At... $C^3H^2(C^6H^5)^4Az^6$.

Formation. — On chauffe la diphénylguanidine à 170 degrés.

Propriétés. — Matière résineuse, cassante, pouvant devenir cristalline après dissolutions répétées dans l'alcool et précipitations par l'eau.

Ces cristaux fondent à 217 degrés.

L'acide chlorhydrique, dissous dans l'alcool, agit sur lui à 100 degrés; l'acide aqueux à 280 degrés le décompose.

Le *chlorhydrate* $C^6H^2(C^{12}H^5)^4Az^6.HCl$ est en prismes blancs.

Le *chloroplatinate*, d'abord amorphe, se transforme en aiguilles rhombiques aunes.

TÉTRACRÉSYLMÉLAMINE.

$C^6H^2(C^{14}H^7)^4Az^6$.

Elle résulte de l'action de la chaleur sur la dicrésylguanidine (Hofmann, *Bull. chim.*, t. XXIV, p. 75; W. Weith et R. Ebert, *Bull. chim.*, t. XXV, p. 108).

DÉRIVÉS ACIDES DE LA MÉLAMINE

MONOBENZOYLMÉLAMINE.

Éq... $C^6H^5(C^{14}H^5O)Az^6$.

On fait réagir à chaud le chlorure de benzoyle sur le sodium-cyanamide; on épuise par l'éther, puis par l'eau. A la solution aqueuse on ajoute de l'ammoniaque et la monobenzoylmélamine précipite.

Elle est assez soluble dans l'eau.

TRIBENZOYLMÉLAMINE.

Éq... $C^6H^3(C^{14}H^5O^2)^3Az^6$.

Elle est préparée comme le composé précédent, mais en chauffant plusieurs jours. On traite par l'éther, puis on lave à l'eau tant qu'on dissout du chlorure de sodium.

Le résidu est la tribenzoylmélamine.

C'est une poudre jaune; fusible, avec décomposition partielle, à 275 degrés, à peu près insoluble dans les dissolvants ordinaires.

Elle est soluble dans l'acide sulfurique et dans le phénol; cette dernière solution est jaune.

Ce corps est peu stable, car l'eau chaude ou les alcalis à chaud le décomposent, avec formation d'ammoniaque et d'acide benzoïque.

La chaleur le détruit presque complètement. Il se dégage des gaz carbonique et cyanhydrique; il se forme du benzonitrile, du dibenzoyl-dicyanamidodiamide et de la pseudotriphénylmélamine (Gerlich).

DÉRIVÉS AROMATIQUES SULFURÉS DE L'ACIDE CARBONIQUE.

Les composés les plus importants sont les sulfo-urées aromatiques.

Les sulfocyanates aromatiques présentent cependant aussi un grand intérêt, étant donnés leur nombre et leurs propriétés. Nous décrirons d'abord les sulfocyanates aromatiques.

SULFOCYANATES AROMATIQUES

Parmi les sulfocyanates aromatiques, nous n'indiquerons que les plus importants à décrire.

Mais, aux notions générales déjà présentées, nous devons ajouter ce qui suit, touchant les sénévoles (essences de moutarde) des radicaux aromatiques bivalents.

Les diamines aromatiques primaires, traitées par un excès de sulfochlorure de carbone, fournissent la réaction ci-dessous indiquée :

$$3R''(AzH^2)^2 + 2C^2S^2Cl^2 = R''(AzC^2S^2)^2 + 2R''(AzH^2.HCl)^2.$$

Pour les dérivés méta ou para, la réaction marche dans le sens indiqué; mais avec les orthodiamines, on n'obtient que 10 pour 100 de la quantité théorique.

Dans ce cas spécial on a principalement de la monothio-urée:

$$2R''(AzH^2)^2 + C^2S^2Cl^2 = R''(AzH)^2C^2S^2 + R''(AzH^2.HCl)^2.$$

Il est avantageux de faire réagir l'amine en solution aqueuse et d'extraire la base formée au moyen du chloroforme; le résidu est repris par le pétrole, qui ne dissout que l'essence de moutarde. Ces produits donnent toutes les réactions caractéristiques de cette catégorie de corps (O. Billeter et A. Steiner, *Ber.*, t. XX, p. 228; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 974).

PHÉNYLSULFOCARBIMIDE.

Éq... $C^2S^2.AzC^{12}H^5$.
At... $CS.AzC^6H^5$.

Syn. — *Sulfocyanate de phényle, Essence de moutarde phénylée, Phénylsénévol.*

Ce composé a été découvert par Hofmann.

Formation. — 1° On distille de la disulfo-urée et de l'anhydride phosphorique;

2° On chauffe au réfrigérant ascendant un mélange de diphénylsulfo-urée et d'acide chlorhydrique. Il y a simultanément formation de triphénylguanidine. 100 grammes de diphénylsulfo-urée ont donné 47 grammes de phénylsulfocarbimide;

3° On chauffe en tubes à 160-170 degrés de la triphénylguanidine avec un excès de sulfure de carbone;

4° On ajoute de l'iode et une solution alcoolique de diphénylsulfo-urée. La liqueur filtrée et distillée donne du phénylsulfocarbimide, qui est entraîné par la vapeur d'eau. De la triphénylguanidine, formée simultanément, reste sans se volatiliser (Hofmann).

Propriétés. — C'est un liquide aromatique, doué d'une odeur piquante, d'une densité égale à 1,135, à 15°,5 et qui bout à 222 degrés sous la pression de 0,762. Il peut distiller sans altération en présence d'un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique; mais il est bien moins stable en présence de potasse.

Ce corps possède l'ensemble des propriétés des sulfocarbimides vrais.

Quand on chauffe le phénylsénévol avec l'aldéhyde ammoniaque, en solution alcoolique, dans la proportion de 1 molécule de phénylsénévol et de 2 molécules d'aldéhyde ammoniaque, on obtient par le refroidissement de longs cristaux blancs soyeux. Leur formule est $C^{44}H^{34}Az^5S^4O^4$, en atomes $C^{22}H^{31}Az^5S^2O^2$, et la formule atomique de constitution est peut-être:

$$
\begin{array}{l}
CS\left\langle\begin{array}{l}Az(C^6H^5) - CH.OH.CH^3\\ AzH - CH.CH^3\end{array}\right.\\
\qquad\qquad\quad |\\
\qquad\qquad\; AzH\\
\qquad\qquad\quad |\\
CS\left\langle\begin{array}{l}AzH - CH.CH^3\\ Az(C^6H^5) - CH.OH.CH^3.\end{array}\right.
\end{array}
$$

Ces cristaux fondent à 148 degrés, sont insolubles dans l'eau froide, dans l'éther et dans la benzine; ils sont peu solubles dans l'eau chaude, l'alcool et le sulfure de carbone, et assez solubles dans le chloroforme.

Avec les acides ils donnent, à chaud, de l'éthylamine, de l'aldéhyde, de l'ammoniaque, des gaz carbonique et sulfhydrique et d'autres produits.

L'anhydride acétique les transforme en acétylphénylsulfo-urée (R. Schiff).

Au bain-marie, avec une quantité équivalente de furfuramide en solution

alcoolique, on obtient des cristaux blancs, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau et dont la formule est :

$$C^{30}H^{12}Az^2O^6.C^2S^2Az.C^{12}H^5 + H^2O^2 \quad \text{(R. Schiff).}$$

En fait, ces réactions sont les mêmes que celles constatées déjà par Schiff en faisant agir les mêmes réactifs sur le sulfocyanate d'allyle.

L'alcool ou l'alcool butylique, saturés de gaz chlorhydrique, donnent, avec le phénylsénévol, par un contact prolongé à la température ordinaire, de l'oxysulfure de carbone et du chlorhydrate d'aniline (Pinner).

Cet éther chauffé donne : 1° avec l'alanine, en perdant de l'eau, $C^{20}H^{10}Az^2S^2O^2$, fusible à 184 degrés ; 2° avec le glycocolle, $C^{18}H^8Az^2S^2O^2$, non fusible, décomposable au-dessus de 200 degrés ; 3° avec la leucine, $C^{26}H^{16}Az^2S^2O^2$, fusible à 179 degrés (O. Aschan).

Théoriquement on peut supposer, dans le phénylsénévol, H remplacé par AzO^4, ce qui donnera un nitrophénylsénévol ; ce composé a en effet été obtenu par Steudemann.

NITROPHÉNYLSÉNÉVOL.

$$C^{14}H^4(AzO^4)AzS^2 = C^2S^2Az.C^{12}H^4.AzO^4.$$

Préparation. — On dissout la métanitrodiphénylsulfo-urée) en atomes $CS\left\langle\begin{matrix}AzH.C^6H^6\\AzH.C^6H^4.AzO^2\end{matrix}\right.$) dans l'acide acétique anhydre chaud ; on ajoute un peu d'eau et on fait bouillir quelques instants. Il se sépare un liquide huileux, qui bientôt cristallise. On isole ces cristaux et on les purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone et dans l'acide acétique.

Propriétés. — Cristaux fondant à 60°,5, bouillant avec décomposition partielle à 275-280 degrés. Ce corps est volatil avec la vapeur d'eau, et est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine et le chloroforme.

En solution alcoolique, le gaz sulfhydrique donne de la nitraniline.

PARA-ACÉTOXY-PHÉNYLSÉNÉVOL.

$$C^2S^2Az.C^{12}H^4O^2.C^4H^3O^2.$$

Kalckhoff a obtenu ce corps en faisant bouillir la dipara-oxyphénylsulfo-urée avec de l'anhydride acétique et en précipitant par l'eau.

Corps en lamelles brillantes, fusibles à 36 degrés, insolubles dans l'eau et les alcalis ; solubles dans l'alcool, l'acide acétique et l'éther.

Avec l'aniline ce corps se combine et donne le para-acétoxy-sulfocarbanilide, dont la formule atomique de constitution est :

$$CS\left\langle\begin{matrix}AzH - C^6H^4.OC^2H^3O\\AzH.C^6H^5.\end{matrix}\right.$$

PHÉNÉTHYLSÉNÉVOL.

$C^2S^2Az.C^{12}H^4.C^4H^5$.

Dans un appareil à reflux on chauffe un mélange de diparaphénéthylsulfo-urée et d'acide phosphorique ; on distille et on rectifie le produit distillé sur de l'anhydride phosphorique.

Liquide limpide, à peine coloré en jaune, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant à 255-256 degrés (Mainzer).

DIPHÉNYLSÉNÉVOL.

Éq... $C^{26}H^9AzS^2$.
At... $C^{13}H^9AzS = C^{12}H^9.Az.CS$.

Formation. — On l'obtient quand on distille la diphénylsulfo-urée avec de l'anhydride phosphorique.

Propriétés. — Il cristallise en longues aiguilles se formant bien en liqueur éthérée. Il fond à 58 degrés. Le diphénylsénévol présente l'odeur de l'essence de moutarde. Son meilleur dissolvant est l'éther.

SULFOCYANATE DE BENZYLE.

Éq... $C^{16}H^7AzS^2$.
At... $C^8H^7AzS = C^6H^5.CH^2.Az.CS$.

SYN. — *Benzylsénévol, Essence de moutarde benzylique.*

Préparation. — Le sulfocyanate de benzyle est obtenu en faisant dissoudre la benzylamine dans le sulfure de carbone. On a ainsi un composé blanc cristallin qui, chauffé en solution alcoolique avec du chlorure de mercure, donne le benzoylsulfocarbimide (Hofmann).

Propriétés. — C'est un liquide possédant une odeur de cresson et bouillant à 243 degrés.

CRÉSYLSULFOCARBIMIDE.

Éq... $C^{16}H^7AzS^2$.
At... $C^8H^7AzS = CSAz.C^7H^7$, ou $CSAz.C^6H^4.CH^3$.

On peut supposer trois crésylsulfocarbimides correspondant aux trois toluidines.

COMPOSÉ ORTHO-.

Liqueur à odeur piquante, bouillant à 239 degrés, se combinant facilement à l'ammoniaque et aux amines (E. Girard).

COMPOSÉ MÉTA-.

Corps liquide, restant liquide même à 20 degrés, bouillant à 244 degrés sous une pression de 732 millimètres. Il est plus dense que l'eau (Weith et Landolt).

COMPOSÉ PARA-.

Corps cristallisé en aiguilles blanches, fusibles à 26 degrés, distillant à 237 degrés, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther.

Il présente l'odeur de l'essence d'anis (Hofmann).

ORTHONITRO-PARACRÉSYLSÉNÉVOL.

Éq... $C^2S^2Az.C^{12}H^3(AzO^4)C^2H^3$.
At... $SCAz.C^6H^3(AzO^2)CH^3$.

Ce composé a été obtenu par Steudemann. Il se forme en dissolvant l'orthonitroparacrésylsulfo-urée dans l'acide acétique anhydre à chaud; on fait ensuite bouillir quelques instants avec un peu d'eau.

L'ortho-nitroparacrésylsénévol se dépose en larges aiguilles brillantes, fusibles à 56-57 degrés, très peu solubles dans l'eau, et facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone.

CRÉSYLÈNE-DISULFOCARBIMIDE.

Éq... $C^{18}H^6Az^2S^4 = (C^2S^2Az)^2C^{14}H^6$.
At... $C^9H^6Az^2S^2 = (SCAz)^2C^7H^6$.

On transforme en crésylène-diamine le dinitrotoluène, fusible à 71 degrés. La crésylène-diamine donne du crésylène-disulfocarbimide quand on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré :

$$(C^2H^3Az^2S^2)^2C^{14}H^6 + 2\,HCl = 2\,AzH^4Cl + (C^2S^2Az^2)^2C^{14}H^6.$$

On doit maintenir environ une demi-heure l'action de la chaleur. Après ce temps, on distille et on entraîne l'éther avec la vapeur d'eau. On agite la liqueur

distillée avec de l'éther ordinaire; on sépare la solution éthérée, qui par évaporation laisse le sulfocarbimide sous forme d'une huile brunâtre, épaisse.

Ce corps ne distille pas seul sans se décomposer. L'ammoniaque le transforme en crésylène-disulfocarbamide.

La phénylène-diamine et le phénylsulfocarbimide donne du diphénylène-disulfocarbamide.

Ce dernier corps donne, avec l'acide chlorhydrique chaud, du crésylène-disulfocarbimide et du chlorhydrate d'aniline (Lussy).

SULFOCYANATE DE NAPHTYLE.

Éq... $C^{22}H^{7}AzS^{2}$.
At... $C^{11}H^{7}.Az.S = C^{10}H^{7}.AzCS$.

Syn. — *Naphtylsénévol, Essence de moutarde naphtylique.*

α-NAPHTYLSÉNÉVOL.

Formation. — On distille avec l'anhydride phosphorique la dinaphtylsulfo-urée symétrique (Hall).

Ou on chauffe cette même urée avec une solution d'acide phosphorique de densité égale à 1,7 (Hofmann).

Préparation. — On chauffe, à l'ébullition, pendant dix minutes, la dinaphtylsulfo-urée avec 2,5 parties d'acide phosphorique; cet acide contiendra 62 à 63 pour 100 d'anhydride.

Propriétés. — Amide cristallisant dans l'alcool en longues aiguilles brillantes, fusibles à 58 degrés (Mainzer), bouillant à 315 degrés; il est très soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine, mais bien moins soluble dans la ligroïne. Il présente des propriétés acides, car il se combine à l'aniline et aux bases.

β-NAPHTYLSÉNÉVOL.

Formation. — On le prépare avec la β-naphtylsulfo-urée.

Propriétés. — Ce corps fond à 62 degrés (Mainzer).

Autre naphtylsénévol.

Ce composé se forme quand on traite le β-thionaphtate de plomb, ou β-thionaphtol plombique, par le chlorure de cyanogène (Billeter).

On obtient ainsi un corps fusible à 35 degrés, et décomposable à peu près complètement quand on veut le distiller.

SULFO-URÉTHANES AROMATIQUES

Parmi les sulfo-uréthanes aromatiques, il y a lieu de remarquer spécialement les suivantes :

CRÉSYLSULFO-URÉTHANES.

Éq... $C^{20}H^{13}AzS^{2}O^{2}$.

ORTHOCRÉSYLSULFO-URÉTHANE.

Cette uréthane est liquide. Elle présente un aspect huileux, et reste liquide même dans un mélange réfrigérant.

PARACRÉSYLSULFO-URÉTHANE.

On la prépare en chauffant la paracrésylurée à 160 degrés, en tubes scellés, avec 4 à 5 fois son poids d'acide sulfurique étendu (acide sulfurique, 2 parties, et eau distillée, 5 parties).

C'est un corps cristallisable. Les cristaux sont limpides; chauffés, ils fondent à 87 degrés (Liebermann et Natanson, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1575; *Bull. chim.*, t. XXXVI, p. 41).

Ces deux sulfuréthanes fournissent des dérivés argentiques, qui, traités à 100 degrés par les éthers iodhydriques, donnent les éthers correspondants.

Les éthers méthyliques et éthyliques sont des huiles, qui distillent avec décomposition partielle au delà de 250 degrés.

L'éther éthylique ortho, chauffé à 150 degrés avec de l'ammoniaque, donne du mercaptan.

L'éthylparacrésylsulfuréthane, avec de l'acide sulfurique à 40 pour 100 environ, donne, lorsqu'on chauffe à 180 degrés, du sulfate de paratoluidine et une huile distillant à 156 degrés, qui est du thiocarbonate d'éthyle :

$$C^{24}H^{17}AzS^{2}O^{2} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{9}Az + C^{10}H^{10}S^{2}O^{2}.$$

NAPHTYLSULFO-URÉTHANE.

Éq... $C^{26}H^{13}AzS^{2}O^{2}$.

At... $CS\begin{cases} AzH.C^{10}H^{7} \\ OC^{2}H^{5}. \end{cases}$

Formation. — On fait réagir à 130 degrés l'alcool et le β-naphtylsénévol (Cosiner).

Propriétés. — Corps cristallisant en aiguilles, en prismes ou lamelles rhombiques, fusibles à 96-97 degrés, très solubles dans le chloroforme, assez solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Les alcalis dissolvent cette sulfo-uréthane.

La *combinaison argentique* $C^{26}H^{12}AgAz\,S^2O^2$ est un précipité caséeux résultant de l'action de l'azotate d'argent ammoniacal sur une solution alcoolique de cette uréthane.

SULFO-URÉES AROMATIQUES

Sulfo-urées monosubstituées.

PHÉNYLSULFO-URÉE.

$$\text{Éq...}\ C^{14}H^8Az^2S^2.$$
$$\text{At...}\ C^7H^8Az^2S = CS\begin{cases}AzH^2\\ AzH.C^6H^5.\end{cases}$$

Formation. — Ce composé a été obtenu par Hofmann en chauffant doucement du sulfocyanate de phényle et de l'ammoniaque alcoolique :

$$C^2Az(C^{12}H^5)S^2 + AzH^3 = C^{14}H^8Az^2S^2.$$

Quand la réaction se produit, le mélange se prend en une masse cristalline.

Propriétés. — Corps peu soluble dans l'eau froide, et soluble dans l'eau chaude, dont il se sépare pendant le refroidissement en longues aiguilles.

C'est une base faible, donnant des sels doubles avec l'azotate d'argent et le chlorure de platine. La formule du chloroplatinate est :

$$(C^{14}H^8Az^2S^2.HCl)^2PtCl^4.$$

A chaud, l'azotate d'argent en dissolution s'empare du soufre ; il en résulte $C^2O^2(AzH.C^{12}H^5)AzH^2$.

L'oxyde de plomb la transforme en *phénylcyanamide* $C^2Az.AzHC^{12}H^5$.

PHÉNYLSULFO-SEMICARBAZIDE.

$$\text{Éq...}\ C^2H^3(C^{12}H^5.AzH).Az^2S^2.$$
$$\text{At...}\ CS\begin{cases}AzH^2\\ AzH(AzH - C^6H^5).\end{cases}$$

Syn. — *Phénylhydrazine sulfo-urée.*

Formation. — Ce corps se forme : 1° par action de la potasse sur le diphénylsulfocarbazide :

$$2\,C^{26}H^{14}Az^4S^2 = C^{26}H^{12}Az^4S^2 + C^{12}H^7Az + C^{14}H^9Az^3S^2\,;$$

2° Par action de la chaleur, maintenue pendant douze heures, sur un mélange à parties égales, de chlorhydrate de phénylhydrazine en solution alcoolique et de sulfocyanate d'ammoniaque. On opère dans un appareil à reflux.

Ce second procédé de formation est bien préférable au premier (Fischer et Besthorn).

Préparation. — Quand on a opéré conformément au second procédé de formation indiqué ici, on constate qu'après refroidissement la phénylhydrazine-sulfo-urée se sépare. Mais elle est souillée de chlorhydrate d'ammoniaque; on l'en débarrasse par quelques cristallisations dans l'alcool bouillant.

Propriétés. — Prismes monocliniques, peu solubles dans l'eau, la benzine, l'éther et le chloroforme; peu solubles dans l'alcool froid, et assez solubles dans l'alcool bouillant.

Ces cristaux fondent à 200-201 degrés en se décomposant; chauffés à 120-130 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, ils donnent de l'ammoniaque et $C^2H.C^{12}H^5.Az^2S^2$, c'est-à-dire de la phénylcarbizine, en atomes $CS\left\langle\begin{matrix}AzH\\ |\\ Az.C^6H^5\end{matrix}\right.$.

PARABROMOPHÉNYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^2H^3(C^{12}H^4Br)Az^2S^2$.

At... $CS\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\ AzH.C^6H^4Br\end{matrix}\right.$.

Elle se forme par action de l'ammoniaque alcoolique sur le parabromophénylsénévol (Dennstedt).

Cristaux longs, fusibles à 183 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

MÉTANITROPHÉNOLSULFO-URÉE.

Éq... $C^2H^3(C^{12}H^4.AzO^4)Az^2S^2$.

At... $CS\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\ AzH.C^6H^4.AzO^2\end{matrix}\right.$.

On la prépare en faisant réagir l'ammoniaque alcoolique et le métanitrophénylsénévol (Steudemann).

Cristaux jaune-citron, fusibles à 157-158°,5.

ORTHO-OXYPHÉNYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^2H^3(C^{12}H^5O^2)Az^2S^2$.

At... $CS \begin{cases} AzH^2 \\ AzH(C^6H^4.OH). \end{cases}$

On l'obtient en faisant bouillir une solution aqueuse de sulfocyanate d'ammoniaque avec quantité équivalente de chlorhydrate d'orthoamidophénol (Bendix).

Cristaux insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool, l'éther et les solutions alcalines.

Ils fondent à 161 degrés en se décomposant, se combinent à l'acide chlorhydrique. Ce chlorhydrate, cristallisé en aiguilles incolores, donne un chloroplatinate avec le chlorure de platine.

PARAOXYPHÉNYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^2H^3(C^{12}H^5O^2)AzS^2$.

At... $CS \begin{cases} AzH^2 \\ AzH(C^6H^4.OH). \end{cases}$

Cette urée se forme quand on chauffe au bain-marie du sulfocyanate d'ammoniaque et du chlorhydrate de para-amidophénol.

Cristaux plats, brillants, rougeâtres, fusibles à 214 degrés en se décomposant.

Son *chloroplatinate* est en cristaux microscopiques, jaunes.

BENZYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{16}H^{10}Az^2S^2$.

At... $C^8H^{10}Az^2S = CS \begin{cases} AzH^2 \\ AzH.CH^2.C^6H^5. \end{cases}$

Cette urée composée est obtenue avec le chlorhydrate de benzylamine et le sulfocyanate de potasse (Paterno, Spica).

Elle fond à 101 degrés, et est très soluble dans l'eau.

MÉTHYLDIBENZYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{32}H^{18}Az^2S^2$.

At... $C^{16}H^{18}Az^2S = CH^3.S.C(AzH.C^7H^7).Az(C^7H^7)$.

Syn. — *Benzylcarbaminosulfométhylbenzylimide.*

Un iodhydrate de cette base résulte de l'action à 100 degrés de l'éther méthyliodhydrique sur la dibenzylsulfo-urée (Reimarus). On dissout le produit de la réaction dans l'eau, et on précipite par le carbonate de soude.

C'est une huile insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle joue le rôle de base monoacide.

Le *chlorhydrate* est en gros cristaux plats, fusibles à 125 degrés.

Le *chloroplatinate*, anhydre à 100 degrés, cristallise en pyramides à 4 pans.

L'*iodhydrate* est en octaèdres, fusibles à 99 degrés, peu solubles dans l'eau bouillante, facilement solubles dans l'alcool à froid.

ÉTHYLDIBENZYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{34}H^{20}Az^2S^2$.
At... $C^{17}H^{20}Az^2S$.

Cette urée composée a la même formule de constitution que l'urée précédente. Le procédé de formation est identique, en partant de l'éther éthyliodhydrique (Reimarus).

C'est un corps liquide.

Elle donne des sels comme le dérivé méthylé analogue.

Les principaux sont :

Le *chlorhydrate;*

Le *chloroplatinate*, qui cristallise en fines aiguilles;

L'*iodhydrate*, sel en prismes courts, fusibles à 93 degrés, très solubles dans l'alcool, à peine solubles dans l'eau, absolument insolubles dans l'éther;

Le *sulfate acide* $C^{34}H^{20}Az^2S^2.S^2H^2O^8$; il est en grandes tables, à 4 pans, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, presque totalement insolubles dans l'éther.

ORTHONITRO-PARACRÉSYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^2S^2(AzH^2)AzH.C^{14}H^6.AzO^4$.
At... $CS(AzH^2)AzH.C^7H^6.AzO^2$.

On prépare ce corps en faisant dissoudre l'orthonitro-paracrésylsénévol dans l'ammoniaque alcoolique et en précipitant ensuite par l'eau.

C'est une poudre cristalline jaune-citron, fusible à 176 degrés, insoluble dans l'eau, l'éther et la benzine, soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

MÉSITYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^2H^3(C^{18}H^{11})Az^2S^2$.
At... $CS\begin{cases}AzH^2\\AzH.C^6H^2(CH^3)^3\end{cases}$.

On fait réagir l'ammoniaque alcoolique et le mésitylsénévol en chauffant au bain d'eau (Eisenberg).

Lamelles brillantes, très solubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool chaud, insolubles dans l'eau.

Ces cristaux fondent à 222 degrés.

En présence d'un peu d'acide chlorhydrique, elle donne, avec le chlorure de platine, un chlorure bien cristallisé.

NAPHTYLSULFO-URÉES.

Éq... $C^{22}H^{10}Az^2S^2$.

At... $C^{11}H^{10}Az^2S = CS\begin{cases} AzH^2 \\ AzH.C^{10}H^7. \end{cases}$

α-NAPHTYLSULFO-URÉE.

Formation. — On chauffe au bain-marie une solution aqueuse de chlorhydrate de naphtylamine avec du sulfocyanate d'ammoniaque (Clermont).

Propriétés. — Petits cristaux rhombiques, qui se forment en liqueur alcoolique. Cette urée se dissout peu dans l'alcool froid et assez facilement dans l'alcool chaud.

Les cristaux fondent à 198 degrés.

β-NAPHTYLSULFO-URÉE.

Formation. — La β-naphtylsulfo-urée s'obtient en chauffant, pendant quelques heures, à 100 degrés, le sulfocyanate de β-naphtylamine (Cosiner).

Sous l'influence de la chaleur, ce sel se convertit en son isomère, la β-naphtylsulfo-urée.

Propriétés. — Au moyen de l'alcool, on obtient cette urée composée en lamelles rhombiques, fusibles à 180 degrés.

Sulfo-urées bisubstituées.

On a étudié et décrit quelques réactions spéciales des sulfo-urées bisubstituées, qui paraissent présenter un certain caractère de généralité. Parmi ces réactions, il convient de classer l'action de l'oxychlorure de carbone, des éthers iodhydriques et des bromures éthyléniques.

ACTION DE L'OXYCHLORURE DE CARBONE

L'oxychlorure de carbone, agissant sur le diphénylsulfocarbamide, donne le carbonylsulfocarbanilide $C^{28}H^{10}Az^2S^2O^2$, qui cristallise en beaux prismes bril-

lants, fusibles à 87 degrés, très solubles dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Ces cristaux, chauffés un peu au-dessus de leur point de fusion, donnent de l'oxysulfure de carbone et du diphénylcyanamide.

L'oxychlorure de carbone, agissant sur la dicrésylsulfo-urée, a donné du carbonylsulfotoluide $C^{32}H^{14}Az^2S^2O^2$, qui cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 116 degrés. Ce composé, chauffé au-dessus de son point de fusion, perd de l'oxysulfure de carbone et se convertit en carbodicrésylimide, fusible à 60 degrés. Cet imide est très soluble dans l'éther et la benzine; chauffé avec de l'eau, avec de l'acide chlorhydrique, ou avec une lessive de soude, il se transforme en dicrésylurée.

Chauffé avec une certaine quantité d'aniline, il donne naissance à de la phényl-dicrésylguanidine.

ACTION DES ÉTHERS IODHYDRIQUES

Le diphénylsulfocarbamide, chauffé avec l'éther méthyliodhydrique à molécules égales, au réfrigérant ascendant, donne de l'iodhydrate d'une base, $C^{28}H^{14}Az^2S^2$, cristallisée, fusible à 110 degrés, soluble dans l'alcool, et qui, chauffée avec de la potasse alcoolique, donne de la phénylurée et du mercaptan. En tube scellé à 150 degrés, avec l'acide chlorhydrique fumant, elle donne de l'aniline et du phénylmercaptan. Quand on remplace l'éther méthyliodhydrique par l'iodure d'éthyle, on a une base, $C^{30}H^{16}Az^2S^2$, fusible à 79 degrés, et se comportant comme son homologue inférieur.

ACTION DES BROMURES D'ÉTHYLÈNE ET DE PROPYLÈNE

Le bromure d'éthylène, agissant sur le para-dicrésylsulfocarbamide, a fourni une base nouvelle, très stable, fusible à 115 degrés. Cette base est l'*hydrosulfodicrésylhydantoïne*.

Le bromure de propylène réagit facilement sur le diphénylsulfocarbamide, ainsi que le bromure d'éthylène sur le sulfocarbotoluide (W. Will, *Ber.*, t. XIV, p. 1485; *Bull. chim.*, t. XXXVI, p. 566).

DIPHÉNYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^2H^2(C^{12}H^5)^2Az^2S^2$.

At... $CH^2(C^6H^5)^2Az^2S = CS\begin{cases}AzH(C^6H^5)\\AzH(C^6H^5).\end{cases}$

SYN. — *Sulfocarbanilide.*

Formation. — Elle se forme par le mélange de solution de sulfure de carbone et d'aniline (Laurent, Hofmann).

Elle se produit en chauffant le sulfocyanate d'aniline jusqu'à cessation de dégagement ammoniacal (Hofmann).

On chauffe un mélange d'aniline, de sulfocyanate de potasse et d'acide sulfurique. L'urée diphénylée distille; on la dissout dans l'alcool bouillant, qui, en refroidissant, l'abandonne cristallisée.

On fait bouillir le phénylsulfocarbimide et la potasse alcoolique.

On traite la diphénylguanidine-β par le sulfure de carbone (Hofmann).

On chauffe à 140 degrés le sulfure de carbone et la triphénylguanidine (Hobrecker, *Bull. chim.*, t. XIV, p. 528; Merz et Weith, *ibid.*, p. 529).

Propriétés. — Corps peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, doué d'une saveur amère, fondant à 140 degrés, distillable avec décomposition partielle et production de triphénylguanidine; la solution de potasse chaude le transforme en diphénylurée.

Avec l'hydrogène naissant, cette urée donne de l'aniline et de l'hydrogène sulfuré.

Les réactions qui la transforment en triphénylguanidine ont été établies et étudiées par Merz et Weith (*Bull. chim.*, t. XIII, p. 164) et par Hofmann (*Ber.*, 1869, p. 452). Laubenheimer a étudié l'action exercée sur elle par le cyanure de mercure.

A cet effet, il a chauffé, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 1 molécule de diphénylsulfo-urée en solution alcoolique avec 1 molécule de cyanure de mercure. Au bout d'un temps assez long, il vit se déposer des cristaux bruns qui furent purifiés par un traitement au noir animal et des cristallisations dans l'alcool. Le composé ainsi obtenu se forme d'après l'équation :

$$C^2S^2(AzH.C^{12}H^5)^2 + Hg^2(C^2Az)^2 = C^{28}H^{11}Az^3 + C^2AzH + Hg^2S^2.$$

Le même composé se forme en dirigeant un courant d'acide cyanhydrique à travers une solution benzénique de diphénylcyanamide. Ce corps peut être désigné sous le nom d'hydrocyanocarbodiphénylimide. Il se présente sous la forme de belles aiguilles, légèrement colorées en jaune et fondant à 137 degrés (non corrigé); elles cristallisent dans le système clinorhombique. Chauffées, elles émettent des fumées jaunâtres d'une odeur piquante. Elles sont solubles dans l'alcool, l'acide acétique cristallisable, l'éther, la benzine, très peu solubles dans la ligroïne, insolubles dans l'eau.

Vient-on à chauffer avec l'acide sulfurique concentré ce nouveau composé, la liqueur prend une coloration rouge et reste limpide après addition d'eau. Si l'on verse quelques gouttes de cette liqueur dans l'eau, et qu'on traite par la soude, on observe une coloration bleue intense, qui disparaît peu à peu.

Chauffé avec l'acide chlorhydrique, cet imide fixe les éléments de l'eau et se décompose en aniline, acide oxalique et ammoniaque (Laubenheimer, *Ber.*, t. XIII, p. 2196; *Bull. chim.*, t. XXXVI, p. 379).

PHÉNYLGUANYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^2H^2(C^{12}H^5.C^2H^3Az^2)Az^2S^2$.

At... $CS\langle{}^{AzH.C^6H^5}_{AzH.C\langle{}^{AzH}_{AzH^2}}$.

Elle se forme quand on maintient à 100 degrés un mélange de 2 parties de carbonate de guanidine et de 3 parties de phénylsénévol.

Cristaux monocliniques, fusibles à 175-176 degrés (Bamberger).

Avec les acides, ils donnent des sels; les plus importants sont les suivants :

Chlorhydrate, $C^{16}H^{10}Az^4S^2.HCl$. — Longues aiguilles, solubles dans l'alcool.

Sulfate. — Lamelles nacrées.

Picrate, $C^{16}H^{10}Az^4S^2.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$. — Sel cristallisé en petites aiguilles jaunes.

La guanylphénylsulfo-urée, traitée par l'oxyde de mercure en présence d'aniline, donne de la diphénylguanylguanidine. L'azotate de cette base fond à 231 degrés.

On obtient la base en ajoutant un alcali à l'azotate.

On a préparé les autres sulfo-urées phénylées suivantes.

PHÉNYLALLYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{20}H^{12}Az^2S^2$.

At... $CS\langle{}^{AzH.C^3H^5}_{AzH.C^6H^5}$.

Elle se forme : 1° en combinant l'aniline et l'allylsulfocarbimide; 2° en unissant l'allylamine et le phénylsulfocarbimide.

Corps fusible à 98 degrés.

PHÉNYLÉTHYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{18}H^{12}Az^2S^2$.

At... $CS\langle{}^{AzH.C^6H^5}_{AzH.C^2H^5}$.

On la prépare : 1° en combinant l'éthylamine et le phénylsulfocarbimide; 2° en combinant l'aniline et l'éthylsulfocarbimide.

Propriétés. — Grands cristaux tabulaires clinorhombiques; l'angle aigu de la base est 77°15′. Ces cristaux sont solubles dans l'alcool, l'éther et la ben-

zine; ils fondent à 90°,5. Chauffée davantage, la phényléthylsulfo-urée semble donner de l'aniline et de l'éthylsulfocarbimide, en même temps que de l'éthylamine et du phénylsulfocarbimide. Quand on distille, ces produits de décomposition, se rencontrant dans le récipient, se recombinent et régénèrent de la phényléthylsulfo-urée, en même temps que de la diphénylsulfo-urée. Il doit donc se former de la diéthylurée.

L'aniline, à 180 degrés, déplace le résidu éthylique, et donne ainsi de la diphénylsulfo-urée et de l'éthylamine (Weith).

PHÉNYLOCTYLSULFO-URÉE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{30}H^{24}Az^2S^2.$$
$$\text{At}\ldots\ CS\left\langle\begin{matrix}AzH.C^6H^5\\AzH.C^8H^{17}.\end{matrix}\right.$$

Un mélange d'aniline et d'octylsulfocarbimide se prend en masse au bout d'un certain temps. On sépare les cristaux et on les purifie par cristallisation dans l'alcool faible.

Aiguilles, fusibles à 52-53 degrés (Jahn).

MÉTANITRODIPHÉNYLSULFO-URÉE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^2H^2.C^{12}H^4.AzO^4.C^{12}H^5.Az^2S^2.$$
$$\text{At}\ldots\ CS\left\langle\begin{matrix}AzH.C^6H^4.AzO^2\\AzH.C^6H^5.\end{matrix}\right.$$

On laisse en contact vingt-quatre heures un mélange de métanitraniline et de phénylsénévol.

Aiguilles jaunes, peu solubles dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'alcool, très solubles dans l'alcool chaud, fusibles à 155 degrés (Losanitsch).

MÉTANITROPHÉNYL-PARACRÉSYLSULFO-URÉE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^2H^2.C^{12}H^4.AzO^4.C^{14}H^7.Az^2S^2.$$
$$\text{At}\ldots\ CS\left\langle\begin{matrix}AzH.C^6H^4.AzO^2\\AzH.C^7H^7.\end{matrix}\right.$$

On fait réagir à froid la paratoluidine sur le nitrophénylsénévol en solution éthérée.

Aiguilles fusibles à 173 degrés, presque insolubles dans l'eau, l'éther, la benzine, très solubles dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique (Steudemann).

MÉTANITROPHÉNYL-ORTHONITROPARACRÉSYLSULFO-URÉE.

Ce corps, dont la formule atomique est :

$$CS\begin{cases} AzH.C^6H^4.AzO^2 \\ AzH.C^7H^6.AzO^2, \end{cases}$$

est en cristaux fusibles à 188 degrés.

MÉTANITROPHÉNYL-PARA-OXYPHÉNYLSULFO-URÉE.

$$At\ldots\ CS\begin{cases} AzH.C^6H^4.AzO^2 \\ AzH.C^6H^4.OH. \end{cases}$$

Cette urée se prépare avec le nitrophénylsénévol et une solution alcoolique de para-amidophénol.

Aiguilles fusibles à 152 degrés, insolubles dans l'eau et dans la benzine, à peine solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool chaud et dans l'acide acétique (Steudemann).

PHÉNYL-PARAOXYPHÉNYLSULFO-URÉE.

$$Éq\ldots\ C^2H^2.C^{12}H^5.C^{12}H^5O^2.Az^2S^2.$$

$$At\ldots\ CS\begin{cases} AzH.C^6H^5 \\ AzH.C^6H^4.OH. \end{cases}$$

SYN. — *Para-oxysulfocarbanilide.*

On mélange en proportions moléculaires du phénylsénévol et du chlorhydrate de paramidophénol et de soude en solution dans l'alcool. Ce mélange est chauffé quelque temps au bain d'eau; après avoir chauffé, on filtre et on précipite par l'eau. On fait ensuite cristalliser.

Cristaux à peine solubles dans l'eau, dans l'éther, la benzine et les acides étendus, très solubles dans l'alcool et les alcalis, fusibles à 162 degrés (Kalckhoff).

PHÉNYL-ORTHO-OXYPHÉNOLSULFO-URÉE.

SYN. — *Ortho-oxysulfocarbanilide.*

Elle se prépare comme le composé précédent, en remplaçant le chlorhydrate de paramido- par le chlorhydrate d'ortho-amidophénol.

Cristaux plats, brillants et nacrés, fusibles à 146 degrés (Kalckhoff).

DI-PARAOXYPHÉNOLSULFO-URÉE.

Éq... $C^2H^2(C^{12}H^5O^2)^2Az^2S^2$.

At... $CS\begin{cases} AzH.C^6H^4.OH \\ AzH.C^6H^4.OH. \end{cases}$

Ce corps resulte de l'action du sulfure de carbone sur le paramidophénol (Kalckhoff).

Lamelles soyeuses et nacrées, très solubles dans l'alcool et les alcalis, fusibles, en se décomposant, à 222 degrés.

DI-PARAPHÉNÉTHYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^2(AzH.C^{12}H^4.C^4H^5)^2S^2$.

At... $CS(AzH.C^6H^4.C^2H^5)^2$.

On chauffe un mélange de sulfure de carbone et de phénéthylamine en solution alcoolique (Mainzer).

Lamelles, très solubles dans l'éther et dans l'alcool chaud, fusibles à 144 degrés, décomposées par l'acide phosphorique à chaud, en l'un des produits de sa formation, la phénéthylamine, et en phénéthylsénévol.

PHÉNÉTHYLPHÉNYLSULFO-URÉE.

At... $CS\begin{cases} AzH.^2C^6H^4.C^2H^5 \\ AzH.C^6H^5. \end{cases}$

Urée formée par réaction à froid de solutions alcooliques de phénéthylsénévol et d'aniline (Mainzer).

Cristaux plats et petits, solubles dans l'éther et dans l'alcool chaud, fusibles à 103-104 degrés.

PHÉNÉTHYL-α-NAPHTHYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^2H^2(C^{12}H^4.C^4H^5)(C^{20}H^7)Az^2S^2$.

At... $CS\begin{cases} AzH.C^6H^4.C^2H^5 \\ AzH.C^{10}H^7. \end{cases}$

Elle est préparée au moyen de la phénéthylamine et de l'α-naphthylsénévol.

Aiguilles blanches, solubles dans l'éther et dans l'alcool chaud, fusibles à 148 degrés.

PHÉNÉTHYL-β-NAPHTHYLSULFO-URÉE.

Petits cristaux lamellaires blancs, fusibles à 158-159 degrés.

PHÉNISOBUTYLPHÉNYLSULFO-URÉE.

$$\text{At}\ldots\ CS\left\langle\begin{array}{l}AzH.C^6H^4.C^4H^9\\AzH.C^6H^5.\end{array}\right.$$

On chauffe en présence d'alcool la phénylisobutylamine et le phénylsénévol. Masse cristalline, fusible à 152 degrés.

PHÉNISOBUTYL-PARACRÉSYLSULFO-URÉE.

$$\text{At}\ldots\ CS\left\langle\begin{array}{l}AzH.C^6H^4.C^4H^9\\AzH.C^7H^7.\end{array}\right.$$

Urée obtenue par la phénisobutylamine et le paracrésylsénévol.
Lamelles fusibles à 137 degrés (Mainzer).

PHÉNISOBUTYL-PHÉNÉTHYLSULFO-URÉE.

La formule atomique de ce corps est :

$$CS\left\langle\begin{array}{l}AzH.C^6H^4.C^4H^9\\AzH.C^6H^4.C^2H^5.\end{array}\right.$$

Prismes blancs, brillants, très solubles dans l'alcool bouillant, fusibles à 140 degrés (Mainzer).

PHÉNISOBUTYL-β-NAPHTHYLSULFO-URÉE.

$$\text{At}\ldots\ CS\left\langle\begin{array}{l}AzH.C^6H^4.C^4H^8\\AzH.C^{10}H^7.\end{array}\right.$$

Masse cristalline blanche, fusible à 152 degrés (Mainzer).

DIBENZYLSULFO-URÉES.

α-DIBENZYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{30}H^{16}Az^2S^2$.

At... $CS \begin{cases} AzH.CH^2.C^6H^5 \\ AzH.CH^2.C^6H^5. \end{cases}$

Pour préparer cettte urée, on fait réagir la benzylamine et le sulfure de carbone.

C'est un corps fusible à 114 degrés.

β-DIBENZYLSULFO-URÉE.

Elle se prépare avec le chlorhydrate de dibenzylamine et le sulfocyanate de potasse.

Elle cristallise en longues aiguilles, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 156-157 degrés (Paterno et Spica).

CRÉSYLSULFO-URÉES.

DIORTHOCRÉSYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{30}H^{16}Az^2S^2$.

At... $CS \begin{cases} AzH.C^6H^4.CH^3 \\ AzH.C^6H^4.CH^3. \end{cases}$

Elle se forme : 1° par combinaison de l'orthotoluidine avec l'orthocrésylsulfocarbimide;

2° Par action de la chaleur sur un mélange d'orthotoluidine et de sulfure de carbone;

3° En faisant réagir le sulfure de carbone et la diorthocrésylurée :

$$C^2H^2(C^{12}H^4.C^2H^3)^2Az^2O^2 + C^2S^4 = C^2O^2S^2 + C^2H^2(C^{12}H^4.C^2H^3)^2Az^2S^2.$$

La diorthocrésylsulfo-urée cristallise en aiguilles blanches, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 165 degrés (E. Girard).

DIMÉTACRÉSYLSULFO-URÉE.

On l'obtient quand on chauffe pendant plusieurs jours de l'alcool, de la métatoluidine et du sulfure de carbone.

Aiguilles, groupées concentriquement, insolubles dans l'eau froide, à peine

solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans le sulfure de carbone, la benzine et l'alcool (Weith, Landolt).

DIPARACRÉSYLSULFO-URÉE.

Elle est préparée, comme les composés précédents, en partant de la paratoluidine.

Elle se forme aussi quand la paratoluidine réagit sur l'essence de moutarde (Maly).

Grains cristallins, durs, à peine solubles dans l'alcool et l'éther à froid, fusibles à 176 degrés, sublimables quand on les chauffe en petite quantité.

Corps insoluble dans les alcalis et les acides.

ORTHOPARACRÉSYLSULFO-URÉE.

Fines aiguilles soyeuses (E. Girard).

PARACRÉSYL-ALLYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{22}H^{14}Az^2S^2$.

At... $CS \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^3H^5 \\ AzH.C^6H^4.CH^3. \end{array} \right.$

On mélange de l'essence de moutarde et une solution alcoolique de paratoluidine. Le mélange se prend assez vite en une masse de cristaux, qui sont des cristaux de paracrésylallylsulfo-urée et de diparacrésylsulfo-urée. Cette dernière urée étant très peu soluble dans l'alcool, même bouillant, on reprend, après l'avoir séparée et comprimée, le produit de la réaction par l'alcool bouillant; on filtre et on laisse refroidir. Il faut éviter d'employer trop d'alcool.

Lamelles blanches, grasses au toucher, à peu près insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 112 degrés (Jaillard), à 97 degrés (Maly). En solution alcoolique, elle se combine au cyanogène; le dicyanure formé s'hydrate facilement et donne de la paracrésylallyloxalylsulfo-urée : $C^2S^2Az^2.C^6H^5.C^{14}H^7.C^4O^4$ (Maly).

ÉTHYLPARACRÉSYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{20}H^{14}Az^2S^2$.

At... $CS \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^2H^5 \\ AzH.C^6H^4.CH^3. \end{array} \right.$

Cette urée se forme : 1° par union de la paratoluidine et de l'éthylsulfocarbimide;

2° Par union de l'éthylamine et de la paracrésylsulfocarbimide.

Belles tables clinorhombiques, fusibles à 95-96 degrés (Weith).

CRÉSYLNAPHTYLSULFO-URÉES.

ORTHOCRÉSYL-α-NAPHTYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{36}H^{16}Az^2S^2 = C^2H^2(C^{14}H^7)(C^{20}H^7)Az^2S^2$.
At... $CS(AzH.C^7H^7)(AzH.C^{10}H^7)$.

Elle se forme en chauffant : 1° un mélange d'α-naphtylsénévol et d'orthotoluidine avec de l'alcool;

2° Un mélange d'orthocrésylsénévol et d'α-naphtylamine.

Cristaux fusibles à 167 degrés.

PARACRÉSYL-α-NAPHTYLSULFO-URÉE.

On chauffe un mélange d'alcool, d'α-naphtylamine et de paracrésylsénévol.

Cristaux fusibles à 168 degrés (Mainzer).

ORTHOCRÉSYL-β-NAPHTYLSULFO-URÉE.

On la prépare avec l'orthocrésylsénévol et la β-naphtylamine.

Corps fusible à 193-194 degrés (Mainzer).

PARACRÉSYL-β-NAPHTYLSULFO-URÉE.

Cristaux blancs, fusibles à 163-164 degrés.

ORTHONITROPARACRÉSYLPHÉNYLSULFO-URÉE.

$$\text{At...}\ CS \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^6H^3(CH^3)AzO^2 \\ AzH.C^6H^5. \end{array} \right.$$

Ce corps se forme quand on fait réagir en solution alcoolique l'orthonitroparatoluidine sur le phénylsénévol (Steudemann).

Cristaux, fusibles à 167 degrés, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'acide acétique à chaud.

ORTHODINITRODIPARACRÉSYLSULFO-URÉE.

$$\text{At...}\ CS \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^6H^3(CH^3)AzO^2 \\ AzH.C^6H^3(CH^3)AzO^2. \end{array} \right.$$

On chauffe du sulfure de carbone avec une solution benzinique d'orthonitroparatoluidine, en présence de trace de potasse.

Cristaux, fusibles à 207 degrés (Steudemann).

NAPHTYLTHIOSINAMINE.

Éq... $C^2H^2(C^6H^5)(C^{20}H^7)Az^2S^2$.
At... $(CS)''.C^3H^5.C^{10}H^7.H^2.Az^2$.

Elle a été obtenue par Zinin en faisant réagir l'essence de moutarde sur une solution alcoolique de naphtylamine.

C'est un corps en aiguilles blanches, groupées en demi-sphères, fusibles à 130 degrés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, facilement solubles dans l'alcool bouillant. Chauffée avec précaution, la naphtylthiosinamine se volatilise sans décomposition.

Les acides la dissolvent; l'acide azotique à chaud la transforme en une résine jaune. L'hydrate de plomb lui enlève son soufre (Zinin, *Jour. für prakt. Chem.*, t. LVII, p. 173).

DINAPHTYLSULFOCARBAMIDES.

Éq... $C^{42}H^{16}Az^2S^2 = C^2H^2(C^{20}H^7)^2Az^2S^2$.
At... $C^{21}H^{16}Az^2S = CS \begin{cases} AzH.C^{10}H^7 \\ AzH.C^{10}H^7. \end{cases}$

DI-α-NAPHTYLSULFO-URÉE.

Ce composé a été obtenu par Delbos.

Il se forme en mélangeant des solutions étendues d'α-naphtylamine et de sulfure de carbone dans l'alcool anhydre. On laisse en contact et au bout de plusieurs jours il se dépose des aiguilles brillantes et incolores.

Propriétés. — Aiguilles brillantes, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, légèrement solubles dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique à l'ébullition, fusibles à 197-198 degrés. La potasse alcoolique transforme cette urée, à l'ébullition, en dinaphtylcarbamide.

DI-β-NAPHTYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{42}H^{16}Az^2S^2$.
At... $CS \begin{cases} AzH.C^{10}H^7 \\ AzH.C^{10}H^7. \end{cases}$

On la prépare en chauffant, dans un appareil à reflux, un mélange de sulfure de carbone, de β-naphtylamine, d'alcool et des traces de potasse.

Elle est en cristaux blancs, plats, fusibles à 193 degrés (Cosiner).

ACÉTYLNAPHTYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{26}H^{12}Az^{2}S^{2}O^{2}$.

At... $C^{13}H^{12}Az^{2}SO = CS \begin{cases} AzH.C^{2}H^{3}O \\ AzH.C^{10}H^{7}. \end{cases}$

On fait réagir l'α-naphtylamine et le sulfocyanure d'acétyle (Miquel).

Fines aiguilles, fusibles à 198 degrés, solubles dans 40 parties d'alcool bouillant, très peu solubles dans l'éther.

PHÉNYLNAPHTYLSULFO-URÉES.

Éq... $C^{34}H^{14}Az^{2}S^{2}$.

At... $C^{17}H^{14}Az^{2}S = CS \begin{cases} AzH.C^{6}H^{5} \\ AzH.C^{10}H^{7}. \end{cases}$

Des isomères peuvent exister :

1° PHÉNYL-α-NAPHTYLSULFO-URÉE.

Formation. — On fait réagir l'α-napbtylamine et l'essence de moutarde phénylique (Hofmann).

Ou encore, on fait réagir l'essence de moutarde α-naphtylique et l'aniline (Hall).

Propriétés. — Elle est en cristaux lamellaires, très peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, fondant à 158-159 degrés (Mainzer).

L'acide chlorhydrique (à 34 pour 100), à 150-160 degrés, transforme cette sulfo-urée en aniline, naphtylamine, essence de moutarde phénylique et essence de moutarde naphtylique.

2° PHÉNYL-β-NAPHTYLSULFO-URÉE.

Formation. — On l'obtient en faisant réagir l'essence de moutarde phénylique et la β-naphtylamine (Mainzer).

Propriétés. — Cette urée se sépare de l'alcool en cristaux plats, doués d'un éclat argentin, fusibles à 155-157 degrés, et qui sont décomposés à 140 degrés par l'acide chlorhydrique concentré, en aniline, β-naphtylamine, phénylsénévol et β-naphtylsénévol.

TOLYLNAPHTYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{36}H^{16}Az^2S^2$.

At... $C^{18}H^{16}Az^2S = CS \begin{cases} AzH(C^7H^7) \\ AzH(C^{10}H^7). \end{cases}$

I. — DÉRIVÉS ORTHO-.

On en connaît deux :

1° Celui obtenu par l'orthotolylsénévol et l'α-naphtylamine, ou par l'α-naphtylsénévol et l'ortho-toluidine (Mainzer).

Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 167 degrés. Il se décompose par action, à 150 degrés, de l'acide chlorhydrique très concentré, en orthotoluidine, α-naphtylamine, α-naphtylsénévol et, en petitte quantité, en orthotolylsénévol;

2° Celui obtenu par l'orthotolylsénévol et la β-naphtylamine.

Cette seconde urée composée est un corps fondant à 193-194 degrés. A 150 degrés, l'acide chlorhydrique concentré la dédouble en orthotoluidine, β-naphtylamine, orthotolylsénévol et β-naphtylsénévol.

II. — PARA DÉRIVÉS.

1° *Dérivé para-α.* — Au moyen de l'alcool, on l'obtient en cristaux délicats, fusibles à 168 degrés.

A 150 degrés, l'acide chlorhydrique agit comme sur le dérivé ortho, en donnant les composés para analogues, soit de la paratoluidine, et du paratolylsénévol.

2° *Dérivé para-β.* — Il est préparé avec le para-tolylsénévol et la β-naphtylamine.

On l'obtient sous la forme d'une masse en cristaux feuilletés, fusibles à 163-164 degrés; l'acide chlorhydrique agit sur cet amide comme sur le composé ortho analogue, en donnant les générateurs ou leurs dérivés de même isomérie.

PHÉNYLÉTHYLNAPHTYLSULFO-URÉES.

1° PHÉNÉTHYL-β-NAPHTYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{38}H^{18}Az^2S^2$.

At... $C^{19}H^{18}Az^2S = CS \begin{cases} AzH(C^6H^4.C^2H^5) \\ AzH(C^{10}H^7). \end{cases}$

Urée déjà citée page 1370.

Formation. — On fait réagir le β-naphtylsénévol et la para-amidoéthylbenzine (Mainzer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 2022).

Propriétés. — Cet amide cristallise dans l'alcool en cristaux lamellaires petits et brillants, fusibles à 158-159 degrés, assez solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

Une solution bouillante et concentrée d'acide phosphorique agit sur cet amide comme l'acide chlorhydrique agit sur la phénylnaphtylsulfo-urée.

2° PARA-PHÉNYLÉTHYL-α-NAPHTYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{38}H^{18}Az^{2}S^{2}$.

At... $C^{19}H^{18}Az^{2}S = CS \begin{cases} AzH(C^{6}H^{4}.C^{2}H^{5}) \\ AzH(C^{10}H^{7}). \end{cases}$

Urée déjà indiquée page 1369.

Formation. — On l'obtient en faisant réagir l'α-naphtylsénévol et la para-amidoéthylbenzine (Mainzer).

Propriétés. — Cette urée cristallise dans l'alcool, en petites aiguilles, fusibles à 148 degrés. Elle est médiocrement soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther ; elle se décompose, quand on chauffe à l'ébullition avec de l'acide phosphorique concentré, en éthylphénylsénévol, α-naphtylsénévol, α-naphtylamine et para-amidoéthylbenzine.

NAPHTYLPHÉNYLISOBUTYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{42}H^{22}Az^{2}S^{2}$.

At... $C^{21}H^{22}Az^{2}S = CS \begin{cases} AzH(C^{6}H^{4}.C^{4}H^{9}) \\ AzH(C^{10}H^{7}). \end{cases}$

On la prépare avec le β-naphtylsénévol et l'amido-isobutylbenzine (Mainzer).

Elle cristallise dans l'alcool en petites lamelles, fusibles à 152-160 degrés. Cet amide est peu stable ; car, si l'on tente de le faire cristalliser à nouveau dans l'alcool, il se décompose ; il est assez soluble dans l'alcool bouillant, et passablement soluble dans le chloroforme à la température ordinaire.

DINAPHTYLSULFO-URÉE SYMÉTRIQUE.

Éq... $C^{42}H^{16}Az^{2}S^{2}$.

At... $C^{21}H^{16}Az^{2}S = CS \begin{cases} AzH.C^{10}H^{7} \\ AzH.C^{10}H^{7}. \end{cases}$

Elle est préparée au moyen du sulfure de carbone, de la β-naphtylamine, de l'alcool et d'un peu de potasse (Cosiner).

Cristaux lamellaires, fusibles à 193 degrés, peu solubles dans les dissolvants ordinaires. Chauffé, même pendant peu de temps, à 100 degrés, en tube scellé avec l'ammoniaque alcoolique, cet amide donne de la β-naphtylamine et de la mononaphtylsulfo-urée.

DI-ISOCYMINYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^2H^2(C^{20}H^{13})^2Az^2S^2$.
At... $CS(AzH.C^{10}H^{13})^2$.

Cette urée se produit quand on chauffe du sulfure de carbone avec de a méta-isocymidine, $C^{20}H^{13}.H^2Az$.

Aiguilles fusibles à 160 degrés (Kelbe et Warth).

ISOCYMINYLÉTHYLSULFO-URÉE. — On fait agir l'éthylsénévol sur la méta-isocymidine.

Masse gommeuse (Kelbe et Warth).

DI-DIPHÉNYLSULFO-URÉE

Éq... $C^{50}H^{20}Az^2S^2$.
At... $CS \langle \begin{matrix} AzH.C^{12}H^9 \\ AzH.C^{12}H^9 \end{matrix}$.

On chauffe le para-amidodiphényle, le sulfure de carbone et l'alcool absolu (Zimmermann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1963).

Lamelles, fusibles à 228 degrés, insolubles dans les dissolvants ordinaires.

URÉES BISUBSTITUÉES, A RADICAUX BIVALENTS

ORTHOPHÉNYLÈNE-SULFO-URÉE.

Éq... $C^2H^2(C^{12}H^4)Az^2S^2$.
At... $CS \langle \begin{matrix} AzH \\ AzH \end{matrix} \rangle C^6H^4$.

On fait dissoudre dans l'eau 1 molécule de chlorhydrate d'orthophénylènediamine et 2 molécules de sulfocyanate d'ammoniaque. On évapore au bain-marie à consistance sirupeuse; on chauffe ensuite une ou deux heures, à 120-130 degrés. Après refroidissement, on épuise la masse par l'eau froide; l'orthophénylène-sulfo-urée reste sans se dissoudre.

On la fait cristalliser en la reprenant par l'alcool bouillant.

Lamelles, fusibles à 290 degrés (Lellmann).

PARAPHÉNYLÈNE-SULFO-URÉE.

On chauffe à 250 degrés la diphénylparaphénylène-disulfo-urée.

Poudre cristalline, fusible à 270-271 degrés (Lellmann).

BENZIDINE-SULFO-URÉE.

Éq... $C^{26}H^{10}Az^2S^2$.

At... $CS \langle \begin{matrix} AzH.C^6H^4 \\ | \\ AzH.C^6H^4 \end{matrix}$.

On traite une solution alcoolique de benzidine par le sulfure de carbone.

Poudre jaune, constituée par des écailles microscopiques insolubles dans l'alcool (Borodine).

CRÉSYLÈNE-SULFO-URÉE.

Éq... $C^{16}H^8Az^2S^2$.

At... $CS \langle \begin{matrix} AzH \\ AzH \end{matrix} \rangle C^6H^3.CH^3$.

Formation. — Ce corps a été préparé par Lussy en laissant en contact une solution alcoolique de crésylène-diamine, correspondant au dinitrotoluène fusible à 71 degrés, avec du sulfure de carbone.

Préparation. — On attend au moins deux jours; la réaction étant alors terminée, on évapore, on reprend par la benzine, qui dissout une matière étrangère et laisse la crésylène-sulfo-urée intacte. Elle est alors traitée par l'alcool, qui la dissout, et précipitée par addition d'eau.

Propriétés. — Poudre cristalline, insoluble dans la benzine et dans l'eau, soluble dans l'alcool, fusible à 149 degrés.

Elle présente une certaine stabilité et résiste à l'action du chlorure acétique; elle est modifiée à chaud par l'oxyde de mercure en présence d'alcool. Elle donne dans ce cas de la crésylène-urée.

MÉTAPARACRÉSYLÈNE-SULFO-URÉE.

Même procédé de préparation que pour l'orthophénylène-sulfo-urée en agissant sur le chlorhydrate de métaparacrésylène-diamine.

Cristaux plats, lamellaires, peu solubles dans l'eau et dans le chloroforme, très solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, fusibles à 284 degrés (Lellmann).

Sulfo-urées tri et tétrasubstituées.

DIPHÉNYLSULFOCARBAZONE.

Éq... $C^{26}H^{12}Az^4S^2$.
At... $C^{13}H^{12}Az^4S$.

Formation. — Ce corps se forme par action de la potasse alcoolique sur le diphénylsulfocarbazide :

$$\underbrace{2\,C^{26}H^{14}Az^4S^2}_{\text{Diphénylsulfocarbazide.}} = \underbrace{C^{26}H^{12}Az^4S^2}_{\text{Diphénylsulfocarbazone.}} + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^{14}H^9Az^3S^2}_{\text{Phenylsulfosemicarbizide.}}$$

Les atomistes donnent au diphénylsulfocarbazone la formule de constitution :

$$C^{13}H^{12}Az^4S = CS \left\langle \begin{array}{l} Az = Az.C^6H^5 \\ AzH.AzH.C^6H^5. \end{array} \right.$$

Préparation. — On fait bouillir le mélange indiqué dix à quinze minutes, on filtre et on précipite par l'acide sulfurique étendu ; on purifie par dissolution dans la soude, précipitation par l'acide sulfurique, expression, solution dans le chloroforme et précipitation par l'alcool.

Propriétés. — Flocons noirs se conduisant comme un acide. Les combinaisons alcalines sont solubles et rouges.

Le sel de zinc cristallise en petits prismes renfermant HO (ou H^2O pour la formule atomique). Il présente l'aspect de la fuchsine. Ce sel se prépare en mélangeant une solution alcaline de la carbazone avec une solution alcaline de zinc, neutralisant par l'acide sulfurique et faisant cristalliser dans un mélange d'alcool et de chloroforme.

Les sels d'argent, de mercure et de plomb sont insolubles dans l'eau, et solubles dans le chloroforme.

Le permanganate de potasse, en solution alcaline, l'oxyde et donne du diphénylsulfocarbodiazone $C^{26}H^{10}Az^4S^2$ (Fischer et Besthorn).

BASE.

Éq... $C^{30}H^{16}Az^2S^2 = C^2H(C^{12}H^5)^2(C^4H^5)Az^2S^2$.
At... $C^{15}H^{16}Az^2S = CS \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^2H^5 \\ Az(C^6H^5)^2. \end{array} \right.$

Formation. — Cette base, qui est une sulfo-urée trisubstituée, a été obtenue par B. Rathke (*Ber.*, t. XIV, p. 1774 ; *Bull. chim.*, t. XXXVII, p. 17).

On la prépare en faisant réagir l'éther éthylbromhydrique et la diphénylsulfo-urée. On forme ainsi le bromhydrate dont on dégage la base.

Propriétés. — Cette base cristallise en aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 73 degrés. Chauffée avec de l'ammoniaque alcoolique, elle se décompose en diphénylguanidine et mercaptan.

La réaction est nette en tubes scellés à 180 degrés.

Les principaux sels sont :

Le *chlorhydrate*, qui est soluble dans l'eau. Il cristallise en gros cristaux anhydres du systhème orthorhombique ;

Le *bromhydrate* et l'*iodhydrate*, qui sont moins solubles, surtout l'iodhydrate ; il cristallise avec une molécule d'eau ;

L'*azotate* est en prismes effilés, assez solubles dans l'eau ;

Le *sulfate* est en petites aiguilles groupées sphériquement ;

Le *chloroplatinate* $2(C^{30}H^{16}Az^2S^2.HCl)PtCl^4 + 2H^2O^2$ est en cristaux fusibles au-dessous de 100 degrés, perdant les $2H^2O^2$ entre 100 et 110 degrés.

MÉTHYLPHÉNYLNAPHTYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{36}H^{16}Az^2S^2$.

At... $CS\begin{cases} Az.CH^3.C^6H^5 \\ AzH.C^{10}H^7. \end{cases}$

Cette urée est obtenue au moyen de la méthylaniline et du β-naphtylsénévol (Gebhardt). Elle cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à 127 degrés.

DIPHÉNYLSULFOCARBODIAZONE.

Éq... $C^{26}H^{10}Az^4S^2$.

At... $C^{13}H^{10}Az^4S = CS\begin{cases} Az = Az.C^6H^5 \\ Az = Az.C^6H^5. \end{cases}$

Ce corps, obtenu par E. Fischer et Besthorn, résulte, comme il a été dit, de l'action du permanganate de potasse en solution alcaline, à la température du bain-marie, sur le diphénylsulfocarbazone :

$$C^{26}H^{12}Az^4S^2 + O^2 = H^2O^2 + C^{26}H^{10}Az^4S^2.$$

Il cristallise en petites aiguilles rouges, peu solubles dans l'éther et la benzine, très solubles dans le chloroforme et l'alcool chaud, insolubles dans les alcalis.

DISULFO-URÉES

MÉTAPHÉNYLÈNE-DISULFO-URÉE.

Éq... $C^{12}H^4(C^2H^3Az^2S^2)^2$.
At... $C^6H^4(AzH.CS.AzH^2)^2$.

Cette diurée se forme en évaporant au bain-marie un mélange, en solution aqueuse, de 1 molécule de chlorhydrate de métaphénylène-diamine et de 2 molécules de sulfo-cyanate d'ammoniaque. On évapore à consistance sirupeuse. On chauffe à 120 degrés pendant une heure. Après refroidissement on lave à l'eau froide, et on reprend le résidu par l'alcool bouillant dans lequel on le laisse cristalliser.

Lamelles microscopiques faiblement rougeâtres, fusibles à 215 degrés (Lellmann).

PARAPHÉNYLÈNE-DISULFO-URÉE.

Même mode de préparation que pour le composé méta. Aiguilles incolores, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 218 degrés.

CRÉSYLÈNE-DISULFO-URÉE.

Éq... $C^{18}H^{12}Az^4S^4$.
At... $CH^3.C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} AzH — CS — AzH^2 \\ AzH — CS — AzH^2. \end{array} \right.$

Formation. — Ce corps a été obtenu par Lussy en évaporant au bain-marie une solution de crésylène-diamine, dérivée du dinitro-toluène fusible à 71 degrés et du sulfocyanate de potasse.

Le crésylène-disulfocarbimide traité par l'ammoniaque donne la crésylène-disulfo-urée.

Préparation. — Après évaporation du mélange ci-dessus indiqué, on reprend le résidu par l'alcool bouillant, on décolore par le charbon et on obtient des prismes transparents de sulfocyanate de crésylène-diamine.

Propriétés. — Les cristaux transparents de sulfocyanate de crésylène-diamine deviennent peu à peu opaques à la température ordinaire et se transforment en crésylène-disulfo-urée.

La crésylène-disulfo-urée est insoluble dans l'eau, froide ou chaude, et dans l'éther, à peine soluble dans l'alcool bouillant, soluble dans l'acide acétique à chaud et précipitée sans décomposition de cette solution par addition d'eau.

Poudre cristalline blanche, fusible à 218 degrés.

Chauffée avec l'iodure d'éthyle à 100 degrés, elle donne le composé $C^{26}H^{20}Az^2S^4$, lequel est un composé diéthylé $C^{18}H^{10}(C^4H^5)^2Az^2S^4$, assez mal cristallisé, fusible à 225 degrés et soluble dans l'alcool.

Avec le chlorure acétique il se forme $C^{26}H^{16}Az^2S^4O^4$, qui est un diacétyl-crésylène-disulfo-urée $C^{18}H^{10}(C^4H^3O^2)^2Az^2S^4$. Ce dérivé diacétylé est incolore, en belles aiguilles fusibles à 232 degrés, peu solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, solubles dans l'acide acétique chaud.

DIALLYL-PARAPHÉNYLÈNE-DISULFO-URÉE.

Éq... $C^{12}H^4(AzH.C^2S^2.AzH.C^6H^5)^2$.

Cristaux fusibles à 200 degrés avec décomposition.

DIALLYL-MÉTAPHÉNYLÈNE-DISULFO-URÉE.

Éq... $C^{12}H^4(AzH.C^2S^2.AzH.C^6H^5)^2$.

Cristaux fusibles à 105 degrés, supportant une température de 140 150 degrés sans décomposition.

DIÉTHYL-MÉTAPARACRÉSYLÈNE-DISULFO-URÉE.

Éq... $C^{14}H^6(C^2H^2.C^4H^5.Az^2S^2)^2$.
At... $CH^3.C^6H^3(AzH.CS.AzH.C^2H^5)^2$.

Pour obtenir cette urée, chauffez quelque temps des solutions alcooliques d'éthylsénévol et de crésylène-diamine. Précipitez par l'eau et faites cristalliser dans l'alcool.

Cristaux fusibles à 149 degrés et se décomposant en diéthylsulfo-urée et crésylène-sulfo-urée.

DIALLYL-MÉTAPARACRÉSYLÈNE-DISULFO-URÉE.

Éq... $C^2H^3.C^{12}H^3(AzH.C^2S^2.AzH.C^6H^5)^2$.

Même préparation que les composés précédents.
Cristaux incolores, fusibles à 150 degrés.

DIPHÉNYL-PARAPHÉNYLÈNE-DISULFO-URÉE.

Éq... $C^{12}H^4(AzH.C^2S^2.AzH.C^{12}H^5)^2$.

Pour obtenir cette urée, on fait réagir le phénylsénévol et la paraphénylènediamine.

Lamelles cristallines incolores, se décomposant à 210-220 degrés en diphénylsulfo-urée qui se sublime et en paraphénylène-sulfo-urée.

DIPHÉNYL-CRÉSYLÈNE-DISULFO-URÉE.

Éq... $C^{42}H^{20}Az^{4}S^{4}$.

At... $CH^{3}.C^{6}H^{3} \left\langle \begin{array}{l} AzH.CS.AzHC^{6}H^{5} \\ AzH.CS.AzHC^{6}H^{5}. \end{array} \right.$

Cette urée résulte de l'action de l'aniline sur le crésylène-disulfocarbimide. Elle se forme aussi, plus simplement, en faisant réagir une solution éthérée de crésylène-diamine et du sulfocyanate de phényle. Le produit obtenu est dissous dans l'alcool, précipité par l'eau, séparé, redissous dans l'alcool et précipité une seconde fois par l'eau.

Poudre cristalline blanche, fusible à 238 degrés, dédoublée à chaud par l'acide chlorhydrique en aniline et crésylène-disulfocarbimide (Lussy).

DIPHÉNYL-MÉTAPARACRÉSYLÈNE-DISULFO-URÉE.

Éq... $C^{14}H^{6}(C^{2}H^{2}.C^{12}H^{5}.Az^{2}S^{2})^{2}$.

At... $CH^{3}.C^{6}H^{3}(AzH.CS.AzH.C^{6}H^{5})^{2}$.

Elle se forme en mélangeant à chaud 2 parties de crésylène-diamine et 5 parties de phénylsénévol en solution alcoolique (Lellmann).

Cristaux incolores, fusibles à 150 degrés, en se décomposant en diphénylsulfo-urée sublimable et en crésylène-sulfo-urée qui ne s'est point volatilisée.

SULFO-URÉIDES

La classification des uréides et des sulfo-uréides de la série grasse a été assez longuement développée pour en rendre inutile ici la répétition. Nous décrirons donc simplement les conditions de formation et les propriétés des principales urées substituées à radicaux acides, et nous réunirons avec les urées substituées des radicaux d'acides aromatiques les uréides qui dérivent à la fois des acides gras et des acides aromatiques ou des acides gras et de radicaux aromatiques non acides, tels que l'acétophényl-uréide pour ne ne citer qu'un seul exemple.

ACÉTYLPHÉNYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{18}H^{10}Az^{2}S^{2}O^{2}$.

At... $C^{9}H^{10}Az^{2}SO = CS \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^{2}H^{3}O \\ AzH.C^{6}H^{5}. \end{array} \right.$

SYN. — *Phénylsulfo-acétyluréide.*

Formation. — On fait réagir la phénylamine sur l'acétylsulfocarbimide (Miquel).

Préparation. — Quand on effectue la réaction en vertu de laquelle se forme l'acétylphénylsulfo-urée, on doit modérer cette réaction, les deux corps agissant très énergiquement ; à cet effet, on dissout au préalable les deux corps dans l'éther. Après réaction on évapore l'éther, on reprend par l'alcool faible et bouillant, qui par refroidissement abandonne des cristaux.

Propriétés. — L'acétylphénylsulfo-urée, séparée par refroidissement de sa solution alcoolique bouillante, est en lames fusibles à 168-169 degrés, à peu près insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Avec les hydracides elle donne des sels.

GLYCOLYLPHÉNYLSULFO-URÉIDE.

Éq... $C^{18}H^{8}Az^{2}O^{2}S^{2}$.

At... $C^{9}H^{8}Az^{2}OS = CS \langle \begin{matrix} Az.C^{2}H^{2}O \\ AzH.C^{6}H^{5} \end{matrix}$.

SYN. — *Phénylsulfhydantoïne.*

Formation. — Une solution alcoolique de phénylcyanamide est abandonnée pendant plusieurs jours avec la quantité équivalente d'acide thioglycolique. On distille les deux tiers de l'alcool ; le résidu abandonne par refroidissement des cristaux bruns qu'on purifie par ébullition avec un peu d'eau, puis par dissolution dans la soude étendue, précipitation par l'acide carbonique et cristallisation dans l'alcool bouillant.

Propriétés. — La phénylsulfhydantoïne cristallise en prismes brillants, à peine jaunâtres, fusibles à 178 degrés (Andreasch, *Monat. für Chem.*, t. II, p. 775, 782 ; *Bull. chim.*, t. XXXVII, p. 318).

BENZOYLSULFO-URÉIDE.

Éq... $C^{16}H^{8}Az^{2}S^{2}O^{2}$.

At... $C^{8}H^{8}Az^{2}SO = CS \langle \begin{matrix} AzH.C^{7}H^{5}O \\ AzH^{2} \end{matrix}$.

Formation. — 1° On chauffe de la sulfo-urée et du chlorure benzoïque à 120 degrés, et on purifie le produit par cristallisation dans l'alcool (Pike).

2° On traite le benzoylsulfocarbimide par l'ammoniaque gazeuse ou aqueuse (Miquel).

Propriétés. — Cet uréide cristallise en prismes incolores, fusibles à 170-171 degrés, doués d'une saveur très amère, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Avec le chlorure de platine, ce composé donne un chloroplatinate insoluble dans l'eau.

BENZOYLPHÉNYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{28}H^{12}Az^2S^2O^2$.

At... $C^{14}H^{12}Az^2SO = CS \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^7H^5O \\ AzH.C^6H^5. \end{array} \right.$

Formation. — On fait réagir le benzoylsulfocarbimide et la phénylamine, on fait cristalliser le produit dans l'alcool.

Propriétés.— Aiguilles soyeuses, dépourvues de saveur, fusibles à 149 degrés. L'acide azotique bouillant la détruit en donnant un peu de benzoylphénylsulfo-urée nitrée $C^{28}H^{11}(AzO^4)Az^2S^2O^2$, qui cristallise en aiguilles, fusibles à 230 degrés (Miquel).

BENZOYLBENZYLSULFO-URÉE.

Eq... $C^{30}H^{14}Az^2S^2O^2$.

At... $C^{15}H^{14}Az^2SO = CS \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^7H^5O \\ AzH.C^6H^5.CH^2. \end{array} \right.$

SYN. — *Phénylsulfobenzoyluréide.*

Pour l'obtenir, on fait réagir la benzylamine et le benzoylsulfocarbimide (Miquel).

Elle est en petits prismes durs, fusibles à 145 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

ACIDE ORTHOPHÉNYLSULFHYDANTOIQUE.

Éq... $C^2H^2[(C^{12}H^5)(C^2H^2.C^2HO^4)]Az^2S^2$.

Formation. — Par action de l'acide monochloracétique sur la sulfo-urée, on a obtenu la *déhydracétylsulfo-urée* ou *sulfhydantoïne :*

Éq... $C^6H^4Az^2S^2O^2$.

At... $C^3H^4Az^2SO$.

La formule atomique de constitution de ce corps est :

$$CS \left\langle \begin{array}{l} AzH.CH^2 \\ \quad\quad | \\ AzH.CO \end{array} \right. \text{(Maly et Volhard).}$$

Si dans la réaction on remplace la sulfo-urée par la phénylsulfo-urée, et l'acide monochloracétique par le monochloracétate d'ammoniaque, on a de l'acide orthophénylsulfhydantoïque.

Propriétés. — L'acide orthophénylsulfhydantoïque a pour formule atomique de constitution :

$$CS \begin{cases} AzH.C^6H^5 \\ AzH(CH^2.COOH). \end{cases}$$

On a écrit aussi :

$$C \begin{cases} AzH(C^6H^5) \\ S - CH^2 - COOH \\ Az.H. \end{cases}$$

Cet acide est presque insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le pétrole, la benzine et le toluène. Il est un peu plus soluble dans le sulfure de carbone, et plus soluble encore dans les liqueurs acides ou alcalines.

L'acide acétique cristallisable le transforme en *phénylsulfhydantoïne :*

$$C^2H(C^2H^2.C^{12}H^5.C^2O^2)Az^2S^2.$$

Ce dernier corps est en aiguilles cristallines prismatiques jaunâtres, douées d'un bel éclat, et fusibles à 178 degrés.

L'acide orthophénylsulfhydantoïque, soumis à l'action des acides, subit deux modes de transformation :

1° Une action simplement déshydratante;

2° Après perte de H^2O^4 les acides agissent par substitution sur le groupe AzH (P.-J. Meyer, *Ber.*, t. XIX, p. 1657 ; *Bull. chim.*, t. XXXVI, p. 673).

SULFO-URÉE-ORTHOXYBENZOIQUE.

Éq... $C^{16}H^8Az^2S^2O^4$.
At... $C^7H^5O^2.HAz.CS.AzH^2$.

Syn. — *Salicylsulfo-uréide.*

Formation. — On fait réagir le sulfocarbimide salicylique et l'ammoniaque aqueuse (Miquel). Le sulfocarbimide salicylique est primitivement obtenu au moyen du sulfocyanate de plomb et du chlorure salicylique (Miquel, *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. XI, p. 304).

Propriétés. — La sulfo-urée-orthoxybenzoïque cristallise dans l'alcool aqueux en petits prismes, fusibles en se décomposant partiellement à 182 degrés, peu solubles dans l'eau et dans l'éther, et solubles dans 15 parties d'alcool bouillant.

PHÉNYLSALICYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{28}H^{12}Az^2S^2O^4$.

At... $CS \begin{cases} AzH(CO.C^6H^4.OH) \\ AzH.C^6H^5. \end{cases}$

Formation. — On traite le sulfocarbimide salicylique par l'aniline (Miquel).

Propriétés. — Cet uréide est en cristaux fusibles à 191-192 degrés, et absolument insolubles dans l'eau.

SULFO-URÉE-MÉTOXYBENZOIQUE.

Éq... $C^{16}H^{8}Az^{2}S^{2}O^{4}$.

At... $C^{8}H^{8}Az^{2}S^{2}O^{2} = CS \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^{6}H^{4}.COOH \\ AzH^{2}. \end{array} \right.$

Préparation. — On mélange des quantités équivalentes de sulfate métamidobenzoïque et de sulfocyanate de potasse, on ajoute de l'eau et on évapore. Il dépose du sulfate de potasse, on sépare l'eau mère qu'on évapore à sec, et on reprend le résidu par l'alcool bouillant. L'amide se dissout et on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante.

Propriétés. — Ce corps est presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool à froid, facilement soluble dans ces deux dissolvants à chaud. Les solutions aqueuses précipitent en blanc les chlorures de baryum et de calcium, les azotates d'argent et de plomb, et en brun rouge le chlorure ferrique.

Les oxydes d'argent et de mercure enlèvent le soufre à cet uréide (Arzruni).

SULFO-URÉE-DIMÉTOXYBENZOIQUE.

Éq... $C^{30}H^{12}Az^{2}S^{2}O^{8}$.

At... $C^{15}H^{12}Az^{2}SO^{4} = CS \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^{6}H^{4}.COOH \\ AzH.C^{6}H^{4}.COOH. \end{array} \right.$

Préparation. — Cette urée se forme quand on chauffe l'acide métamidobenzoïque avec du sulfure de carbone ou avec du chlorosulfure de carbone. On traite le produit de la réaction par le sulfure de carbone, on distille la solution et on fait cristalliser le résidu plusieurs fois dans l'alcool faible.

On l'obtient encore en chauffant à 130 degrés l'acide métamidobenzoïque et la sulfo-urée.

Propriétés. — Fines aiguilles, réunies en masses mamelonnées, presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme.

Chauffé, ce corps se décompose un peu au-dessus de 300 degrés sans fondre au préalable.

Chauffé avec de l'eau et du carbonate de baryte, il donne des grains cristallins répondant à la formule $C^{30}H^{10}Ba^{2}Az^{2}S^{2}O^{8}$.

Les alcalis le dissolvent à froid sans décomposition, il en est de même des carbonates alcalins; mais, quand on chauffe ces solutions, il se forme un sulfure alcalin.

L'oxyde de mercure, en présence d'eau, le transforme à 100 degrés en urée

dimétoxybenzoïque par suite de formation de sulfure de mercure (V. Merz et W. Weith) :

$$C^{30}H^{12}Az^2S^2O^8 + Hg^2O^2 = C^{30}H^{12}Az^2O^2O^8 + 2HgS \quad \text{ou} \quad C^{30}H^{12}Az^2O^{10} + 2HgS.$$

En atomes, on aurait :

$$CS \left\langle \begin{matrix} AzH.C^6H^4.CO^2H \\ AzH.C^6H^4.CO^2H \end{matrix} \right. + HgO = HgS + CO \left\langle \begin{matrix} AzH.C^6H^4.CO^2H \\ AzH.C^6H^4.CO^2H. \end{matrix} \right.$$

PHÉNYLSULFO-URÉE-MÉTOXYBENZOIQUE.

Éq... $C^{28}H^{12}Az^2S^2O^4$.

At... $C^{14}H^{12}Az^2SO^2 = CS \left\langle \begin{matrix} AzH.C^6H^4.COOH \\ AzH.C^6H^5. \end{matrix} \right.$

Formation. — On combine : 1° le sulfocarbimide métoxybenzoïque et l'aniline; 2° le phénylsulfocarbimide et l'acide métamidobenzoïque.

Propriétés.—Corps cristallisé en aiguilles incolores, fusibles à 190-191 degrés, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans les acides, solubles dans les alcalis.

Cette urée composée est détruite par l'azotate d'argent ammoniacal qui lui enlève le soufre (Mertz, Weith, Rathke, Schaefer).

PARA-ACÉTOXY-SULFOCARBANILIDE.

Éq... $C^2H^2[C^{12}H^5.C^{12}H^4(C^4H^3O^2)O^2]Az^2S^2$.

At... $CS \left\langle \begin{matrix} AzH.C^6H^4O(C^2H^3O) \\ AzH.C^6H^5. \end{matrix} \right.$

Formation. — On fait réagir l'aniline et le para-acétoxy-phénylsénévol (Kalckhoff).

Propriétés. — Cristaux, fusibles à 137 degrés, insolubles dans l'eau et les liqueurs alcalines, solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

Para-acétoxy-phénylmétabromo-paracrésylsulfo-urée. — Sa formule atomique est, d'après Kalckhoff :

$$CS \left\langle \begin{matrix} AzH.C^6H^4O(C^2H^3O) \\ AzH.C^6H^3Br.CH^3. \end{matrix} \right.$$

On l'obtient en partant de l'acétophénylsénévol

ACIDE THIOPHTALURIQUE.

Éq... $C^{18}H^8Az^2S^2O^6 = C^2H^3(C^{16}H^5O^6)Az^2S^2$.

At... $C^9H^8Az^2SO^3 = CS\left\langle\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH(CO.C^6H^4.COOH) \end{matrix}\right.$.

Préparation. — On chauffe à 130 degrés un mélange, en proportion équivalente, de sulfo-urée et d'acide phtalique anhydre. Le produit de la réaction est lavé à l'eau froide et à l'éther. On le fait finalement cristalliser en le traitant par l'eau bouillante dont il se sépare par le refroidissement.

Propriétés. — Lamelles nacrées, fusibles à 171-172 degrés en se décomposant en phtalimide, ammoniaque et oxysulfure de carbone (Piutti).

OXALYLALLYLPHÉNYLSULFO-URÉIDE.

Éq... $C^{24}H^{10}Az^2S^2O^4$.

At... $C^{12}H^{10}Az^2SO^2 = CS\left\langle\begin{matrix} Az.C^3H^5 \\ Az.C^6H^5 \end{matrix}\right\rangle C^2O^2$.

Préparation. — On traite une solution alcoolique d'allylphénylsulfo-urée par le cyanogène.

Il se forme un dicyanure d'allylphénylsulfo-urée.

Ce dicyanure,

$$C^2(C^6H^5)(C^{12}H^5)(C^2AzH)^2Az^2S^2,$$

cristallise en aiguilles. Étant chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, il est transformé en oxalylallylphénylsulfo-urée, qui se sépare par le refroidissement. On sépare les cristaux et on les purifie en les faisant dissoudre dans l'alcool bouillant.

Propriétés. — L'oxalylallylphénylsulfo-uréide cristallise en fines aiguilles jaune-citron, fusibles à 161 degrés (Maly).

OXALYL-ALLYLPARACRÉSYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{26}H^{12}Az^2S^2O^4$.

At... $C^{13}H^{12}Az^2SO^2 = CS\left\langle\begin{matrix} Az.C^3H^5 \\ Az.C^7H^7 \end{matrix}\right\rangle C^2O^2$.

On dissout l'allylparacrésylsulfo-urée dans l'alcool, on sature la solution de cyanogène, on ajoute un peu d'acide sulfurique et on maintient quelque temps le mélange à une douce chaleur. Par le refroidissement se sépare un dépôt volu-

mineux jaune, constitué par de fines aiguilles. On le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Il est alors en longues aiguilles jaune d'or, d'un aspect métallique.

Corps en cristaux jaune d'or, très peu soluble dans l'alcool froid, facilement soluble dans l'alcool chaud, et donnant des solutions neutres. Il est fusible à 157 degrés et sublimable sans décomposition.

Il est soluble dans l'acide sulfurique et l'eau le reprécipite de cette dissolution (Maly).

DÉRIVÉS AROMATIQUES DE LA SÉLÉNIO-URÉE.

Parmi ces composés il convient de remarquer les suivants :

PHÉNYLSÉLÉNURÉE.

Éq... $C^{14}H^8Az^2Se^2 = C^2H^3(C^{12}H^5)Az^2Se^2$.

At... $C^7H^8Az^2Se = CSe \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^6H^5 \\ AzH^2. \end{array} \right.$

Formation. — On fait passer un fort courant d'acide sélénhydrique dans une solution benzenique de phényl-cyanamide. Il se forme bientôt de petits cristaux blancs, qu'on sépare, et qu'on fait recristalliser dans l'alcool étendu chaud.

Propriétés. — Cristaux blancs, fusible à 182 degrés. La phénylsélénio-urée chauffée avec de l'aniline, donne un dégagement abondant d'ammoniaque et un dépôt de sélénium en petits cristaux graphitoïdes (H. Stolte, *Ber.*, t. XIX, p. 1577 ; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 334).

BENZYLSÉLÉNIO-URÉE.

Éq... $C^{16}H^{10}Az^2Se^2$.

At... $C^8H^{10}Az^2Se = CSe \left\langle \begin{array}{l} AzH^2 \\ AzH(C^7H^7). \end{array} \right.$

Formation. — On fait réagir le chlorhydrate de benzylamine et le sélénio-cyanate de potasse en présence d'alcool (Spica).

Propriétés. — La benzylsélénio-urée présente l'aspect de cristaux, fusibles à 70 degrés en se décomposant, solubles dans l'eau, l'éther et l'alcool, mais ces solutions sont décomposables assez vite ; elles déposent du sélénium.

L'acide chlorhydrique concentré décompose facilement et régulièrement cette urée en sélénium, benzylamine et acide cyanhydrique.

DIBENZYLSÉLÉNIO-URÉE DISSYMÉTRIQUE.

Éq... $C^{30}H^{16}Az^{2}Se^{2}$.

At... $C^{15}H^{16}Az^{2}Se = CSe \begin{cases} AzH^{2} \\ Az(C^{7}H^{7})^{2} \end{cases}$.

Formation. — Pour obtenir cette urée dissymétrique, Spica, indique de faire réagir le chlorhydrate de dibenzylamine sur le séléniate de potasse.

Propriétés. — La dibenzylsélénio-urée dissymétrique cristallise en prismes délicats ou en fines aiguilles, fusibles à 150 degrés, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, cette urée donne du sélénium, de la dibenzylamine et de l'acide cyanhydrique.

CHAPITRE XII

DÉRIVÉS AZOÏQUES

L'étude générale des dérivés diazoïques et azoïques a été faite dans le premier fascicule des amides (voy. p. 154 et suivantes). L'historique de la question, les définitions, les procédés de préparation, le développement de la théorie de ces composés et l'étude de la constitution des composés diazoamidés ayant été longuement présentés (p. 154 à 199), nous n'y reviendrons pas. Nous énumérerons simplement, ou nous décrirons les dérivés azoïques les plus importants. Bien que les procédés généraux de préparation aient été donnés, parmi les azoïques il en est beaucoup dont la préparation doit être décrite d'une manière spéciale et avec le plus grand soin. La moindre modification, dans les conditions opératoires, entraîne en effet bien souvent des conséquences fâcheuses, soit pour l'industriel (ces produits étant utilisés dans l'industrie), soit pour l'opérateur qui court le risque d'accidents graves.

Les dérivés azoïques étant déjà connus théoriquement, ces considérations nous amènent à admettre que leur étude spéciale doit être faite au point de vue des applications industrielles. Cette idée a, en effet, été admise dans le plan général de l'*Encyclopédie chimique*, puisqu'un fascicule spécial traite de l'utilisation industrielle des azoïques. (Voy. t. X, Applications de chimie organique ; 6e partie : *Matières colorantes : Série aromatique et ses applications industrielles*, 2e cahier, par MM. Ch. Girard et Pabst).

Remarquons, de plus, que les dérivés azoïques se rattachent directement aux bases artificielles et que le plus souvent leur mode de formation, leur description tiennent réellement leur place à côté de ces bases. C'est pour cette raison, que, justement, des composés azoïques sont décrits en très grand nombre dans le volume VIII de l'*Encyclopédie chimique : Alcalis artificiels* (voy. *Alcalis organiques*, t. VIII, 6e fascic., 1re section, par M. Bourgoin). A ce qui a été dit dans ces deux fascicules de l'*Encyclopédie* des développements pourraient être encore ajoutés ; il nous paraît cependant nécessaire de nous limiter ici au cadre descriptif le plus simple ; car, si besoin est, on pourra consulter les publications industrielles spéciales avec beaucoup plus de fruit qu'un résumé, lequel, quel que soit son développement, resterait bien incomplet. En indiquant les principaux dérivés azoïques, on donnera leurs préparations et leurs propriétés, ou on renverra aux *Alcalis artificiels* de M. Bourgoin et au fascicule de MM. Girard et Pabst, quand ces préparations et leurs propriétés s'y trouveront décrites.

Nous conservons ici la division en composés azoïques et en composés diazoïques. Examinons d'abord les composés azoïques proprement dits.

I

COMPOSÉS AZOIQUES.

Dans ce premier groupe on placera les composés azoïques, oxyazoïques, etc. Les notions générales ont été présentées; ajoutons ce qui a été constaté dans les phénomènes de substitution et sur les conditions générales de préparation.

SUBSTITUTION DANS LES AZOIQUES

La *nitration*, c'est-à-dire la fixation de AzO^4 à la place de H, paraît se faire dans le noyau amidé ; car ces composés restituent non une amine nitrée, mais une amine, de l'aniline par exemple.

Pour les *composés sulfonés*, le groupe sulfo se trouve non dans le noyau amidé, mais en position para par rapport au groupe azo (E. Nölting, *Ber.*, t. XX, p. 2992; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 505).

PRÉPARATION DES CORPS AZOIQUES

On peut les préparer en partant des dérivés nitrés. On ajoute à une dissolution froide de soude caustique, la quantité de chlorure stanneux exactement nécessaire pour transformer le corps nitré en azoïque. On chauffe le stannite de soude et le corps nitré ; si ce dernier est liquide, il suffit d'agiter fortement. S'il est infusible à la température de bain-marie et soluble dans l'alcool, on l'emploie en solution alcoolique.

Les acides nitrosulfonés sont ainsi réduits en solution potassique. Les sels potassiques des acides azosulfoniques sont peu solubles et cristallisent mieux que les mêmes sels à base de soude. Si l'on n'obtient pas de cristaux par simple refroidissement, on précipite l'étain par un courant d'acide carbonique et on évapore à cristallisation. Il est parfois nécessaire de séparer le carbonate de potasse (O. N. Witt, *Ber.*, t. XVIII, p. 2912 ; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 83).

I

AZOIQUES PROPREMENT DITS

AZOBENZOL.

Éq... $C^{24}H^{10}Az^2$.
At... $C^{12}H^{10}Az^2 = C^6H^5.Az : Az.C^6H^5$.

SYN. — *Azobenzide, Azobenzine.*

Composé découvert par Mitscherlich en distillant un mélange de nitrobenzine et de potasse alcoolique. Il passe à la fin de la distillation sous forme d'une huile rouge.

Formation. — 1° En distillant un mélange de nitrobenzine et de potasse alcoolique ;

2° Dans la distillation sèche de l'azoxybenzide ;

3° En réduisant la nitrobenzine par l'amalgame de sodium en présence d'acide acétique ;

4° En oxydant le chlorhydrate d'aniline par le permanganate de potasse ;

5° Par action de l'amalgame de sodium sur un mélange d'aniline et de nitrobenzine. La nitrobenzine ne prendrait pas part à la réaction ;

6° En chauffant l'aniline avec de l'oxyde de plomb ;

7° Par action d'une solution aqueuse de ferricyanure de potassium sur l'azotate de diazobenzol, indépendamment d'autres composés (Griess) ;

8° En faisant réagir le mercaptide de sodium sur la nitrobenzine ;

9° En chauffant une solution de nitrosobenzine avec de l'acétate d'aniline (Baeyer) ;

10° Par action du sodium sur l'ortho ou la parabromaniline en solution benzénique ;

11° Par action de l'oxygène sur l'aniline potassique ;

12° Par action de l'alcool sur le dérivé diazoïque de l'amidoazobenzol.

On peut prévoir encore d'autres conditions de formation ; nous ne nous y arrêterons pas.

Préparation. — 1° On prend 5 parties de fer, 1 partie d'acide acétique et 1 partie de nitrobenzine ; on distille. On recueille d'abord de l'aniline, puis l'azobenzine (Béchamp). On les sépare par l'acide chlorhydrique. Le rendement en azobenzide est environ le tiers de la nitrobenzine employée.

2° On distille avec précaution un mélange de 1 partie d'azoxybenzol avec 2 parties de chlorure de sodium (Rasenack, *Ber.*, 1872, p. 364 ; *Bull. chim.*, t. XVII, p. 562).

Il est préférable de remplacer le chlorure de sodium par la limaille de fer (Schmidt et Schultz).

3° On ajoute goutte à goutte de l'eau à un mélange d'amalgame de sodium et de nitrobenzine. La nitrobenzine étant dans un mélange d'éther et d'eau, on a 80 pour 100 du rendement théorique (Rasenack).

4° A de l'aniline, dissoute dans deux fois son volume de chloroforme, on ajoute un mélange de chlorure de chaux et de chloroforme. On doit faire en sorte d'ajouter 4 équivalents de chlore pour 2 molécules d'aniline. — On distille ensuite ; l'azobenzol passe avec la vapeur d'eau ; le rendement égale un tiers du poids de l'aniline employée (Schmitt, *Bull. chim.*, t. XXXII, p. 643).

Propriétés. — Ce corps cristallise en paillettes rougeâtres, à peine solubles dans l'eau ; fusibles à 66°,5. Dirigé dans un tube chauffé au rouge, il se décompose en acide cyanhydrique, ammoniaque, cyanure d'ammonium, diphényle, anthracène et chrysène. A la distillation sèche il donne de l'acide cyanhydrique, de l'aniline, de la benzine, du diphényle et du charbon.

L'hydrogène naissant le transforme en hydrazobenzol. Oxydé en solution acétique, par l'acide chromique à 150 degrés, il fournit de l'azoxybenzol. Par

ébullition avec l'acide azotique concentré il donne du trinitroazoxybenzol et un corps ayant la composition et les propriétés de la dinitrobenzine.

Un mélange des acides azotique et chromique, à 180-200 degrés, donne au bout de douze heures du dioxytrinitroazoxybenzol, qui par une oxydation ultérieure donne une masse cristalline fusible à 52 degrés, probablement du trioxytrinitroazobenzol (Petriew, *Bull. chim.*, t. XX, p. 385).

La solution benzénique de l'azobenzol, solution saturée à chaud, abandonne par le refroidissement de grands prismes rhombiques, fusibles à 38 degrés, qui à l'air perdent de la benzine, et qui sont une combinaison de 1 molécule d'azobenzol et de 1 molécule de benzine. L'azobenzol absorbe de même les vapeurs de benzine pour donner le même produit (Schmidt).

Pour les autres propriétés de l'azobenzol, voy. *Encycl. chim.*, t. X, 6e partie, 2e cahier, par MM. Girard et Pabst, p. 21 et suivantes; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 408. Les différents produits décrits par MM. Girard et Pabst, page 21, 22, 23 et 24, se classent dans deux groupes :

Produits d'addition de l'azobenzol;

Produits de substitution de l'azobenzol.

Il peut paraître bon de revenir sur les produits de substitution, vu leur complexité.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'AZOBENZOL

P-CHLORAZOBENZINE.

Éq... $C^{12}H^{5}.Az^{2}.C^{12}H^{4}Cl$.
At... $C^{6}H^{5}.Az : Az.C^{6}H^{4}Cl$.

Préparation. — On dissout 100 grammes de p-amido-azobenzine dans 2 litres d'eau, additionnée de 220 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement, on ajoute peu à peu 20 grammes de nitrite de soude en dissolution aqueuse concentrée. On laisse reposer quelque temps et on ajoute goutte à goutte une dissolution bouillante de chlorure cuivreux dans 360 centimètres cubes d'acide chlorhydrique; on fait bouillir quelque temps et on filtre. On fait bouillir le précipité insoluble avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de la soude. Finalement on fait cristalliser dans l'alcool en présence de noir.

Propriétés. — Lamelles jaune brun, brillantes, fusibles à 88-89 degrés, sublimables, solubles dans l'alcool chaud, l'éther et la benzine.

Chauffé avec de l'acide sulfurique fumant, ce corps donne un *acide sulfoné*, fusible à 148 degrés.

L'acide azotique donne des aiguilles jaune clair, fusibles à 132°,5.

En solution alcoolique la p-chlorazobenzine est transformée, quand on ajoute de l'ammoniaque et qu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré, en p-chlorhydrazobenzine, cristallisable en aiguilles blanches, fusibles à 89-90 degrés (Heumann et Mentha, *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 336).

MÉTADICHLORAZOBENZOL.

$$\text{At...}\ \begin{matrix} C^6H^4Cl_{(3)} - Az_{(1)} \\ \| \\ C^6H^4C'_{(3)} - Az_{(1)}. \end{matrix}$$

On chauffe le métadichlorhydrazobenzol avec du perchlorure de fer.

Longues aiguilles rouge orangé, fusibles à 401 degrés (Laubenheimer et Winther).

PARADICHLORAZOBENZOL.

$$\text{At...}\ \begin{matrix} C^6H^4Cl_{(4)} - Az_{(1)} \\ \| \\ C^6H^4Cl_{(4)} - Az_{(2)}. \end{matrix}$$

Formation. — 1° On dissout le paradichlorazoxybenzol dans l'acide sulfurique fumant; 2° on fait bouillir sa dissolution alcoolique; 3° on fait agir le chlorure de chaux sur l'aniline.

Propriétés. — Aiguilles rouge jaunâtre, fusibles à 183 degrés (Heumann, *Bull. chim.*, t. XIX, p. 126).

MÉTADIBROMAZOBENZOL.

Br : Br : Az : Az = 3 : 3 : 1 : 1.

Pour l'obtenir, on oxyde le métadibromhydrazobenzol avec le chlorure ferrique.

Fines aiguilles, fusibles à 125°,5, facilement solubles dans la benzine et dans l'éther (Gabriel).

PARADIBROMAZOBENZOL.

Br : Br : Az : Az = 4 : 4 : 1 : 1.

Dans l'action du brome sur l'azobenzol, des aiguilles se forment. On traite par la soude et le résidu est épuisé par l'alcool chaud; des cristaux restent sans se dissoudre, on les reprend par la benzine.

On l'a encore en fondant de la potasse et de la paradibromonitrobenzine.

Aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 205 degrés (Werigo, *Bull. chim.*, t. XIX, p. 370).

TÉTRABROMAZOBENZOL.

Éq... $C^{24}H^6Br^4Az^2$.
At... $C^{12}H^6Br^4Az^2$.

Il se forme quand on verse goutte à goutte du brome dans une solution alcoolique chaude d'azobenzol. On épuise le produit avec de l'alcool chaud et on fait cristalliser le résidu dans la benzine.

Aiguilles blanches, d'un éclat soyeux, fusibles vers 320 degrés (Werigo).

MÉTA-DI-IODAZOBENZOL.

I : I : Az : Az = 3 : 3 : 1 : 1.

Aiguilles rouge orangé, fusibles à 150 degrés (Gabriel, *Ber.*, 1876, p. 1407; *Bull. chim.*, t. XXVIII, p. 30 et suivantes).

PARA-DI-IODAZOBENZOL.

I : I : Az : Az = 4 : 4 : 1 : 1.

Lamelles rouges, fusibles à 237 degrés (Gabriel, *loc. cit.*).

AZOTOLUIDES.

Voy. Girard et Pabst, p. 25.

AZOXYLÈNE, AZOCUMÈNE, AZOCYMÈNE, ETC.

Voy. Girard et Pabst, p. 26.

AZOTOLUÈNES.

ORTHO-AZOTOLUÈNES.

ORTHO-AZOTOLUÈNE.

Éq... $C^{14}H^7Az^2.C^{14}H^7$.

At... $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3_{(1)}\\ Az_{(2)} = Az_{(2)} - C^6H^4.CH^3_{(1)}\end{matrix}\right.$

On réduit par le zinc en poudre et la soude caustique l'orthonitrotoluène.

Il fond à 55 degrés. Son dérivé hydrazoïque fond à 146 degrés (Šchultz Perkin).

Par action du chlorure d'étain sur l'o-azotoluène, Schultz a obtenu un composé azoté volatil avec la vapeur d'eau, cristallisant en aiguilles fusibles à 59 degrés.

Ce composé volatil est identique avec les o-azoxytoluènes de Klinger et Pitsche (Guitermann, *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 732).

D'après Th. Zincke et Lawson, les composés hydrazo-imidés, spécialement le composé imidé dérivant de l'o-amido-azotoluène, sont remarquables en ce que par réduction ils fournissent non une hydrazine, mais un corps indifférent, un diazohydrure en quelque sorte (Zincke et Lawson, *Ber.*, t. XX, p. 1176; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 567).

ORTHO-MÉTA-AZOTOLUÈNE.

Huile rouge, qui se décompose par distillation sèche (Schultz).

ACIDE O-AZOTOLUÈNE-DIPARASULFURIQUE.

$$SO^3H : CH^3 : Az : Az : CH^3 : SO^3H = 4 : 1 : 2 : 2 : 1 : 4.$$

Prismes brillants qui se décomposent à 180 degrés (Neale, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCIII, p. 73; Kornatzki, *ibid.*, t. CCXXI, p. 179).

C'est un acide bibasique.

Le *sel de potasse* cristallise en prismes rouges, renfermant 2 1/2 H^2O^2.

Le *sel de baryum* est peu soluble; il renferme 4 H^2O^2.

ACIDE ORTHO-HYDRAZOTOLUÈNE-DIPARASULFURIQUE.

$$SO^3H : CH^3 : Az : Az : CH^3 : SO^3H = 4 : 1 : 2 : 2 : 1 : 4.$$

Poudre cristalline blanche renfermant 2 1/2 H^2O^2, et très oxydable à l'air.

Le *sel de baryum* renferme 5 H^2O^2, et le *sel de calcium* 3 1/2 H^2O^2.

Voy. les autres dérivés : Kornatzki, *loc. cit.*

MÉTA-AZOTOLUÈNE.

$$CH^3 : Az : Az : CH^3 = 1 : 3 : 3 : 1.$$

Il se forme en faisant réagir la poudre de zinc et la potasse alcoolique sur le métanitrotoluène.

Cristaux orangés, volumineux, fusibles à 54 degrés (Barsylowsky, *Ber.*, 1877, p. 2097; Goldschmidt, *Ber.*, 1878, p. 1624).

PARAMIDO-MÉTA-AZOTOLUÈNE.

$CH^3 : Az : Az : CH^3 : AzH^2 = 1 : 3 : 6 : 1 : 3.$

On traite la méta-toluidine par une solution alcoolique d'acide nitreux.

Longues aiguilles jaune d'or, fusibles à 80 degrés. Les sels sont peu solubles (Nietzki, *Ber.*, 1877, p. 1155).

PARA-AZOTOLUÈNE.

$CH^3 : Az : Az : CH^3 = 1 : 4 : 4 : 1.$

Lamelles fusibles à 143 degrés (Perkin, *Chem. Soc.*, 1880, p. 546; Schultz, *Ber.*, 1884, p. 469).

Les dérivés ont été étudiés par Neale et Kornatzki, par Nietzki, par Nölting et Witt.

Indiquons simplement quelques composés bromés :

PRODUITS DE SUBSTITION BROMÉS DU PARA-AZOTOLUÈNE.

1° *Orthobromo-azotoluène.*

$CH^3 \langle \; \rangle Az = Az \langle \; \rangle CH^3.$
Br

Corps fusible à 139 degrés.

2° *Métabromo-azotoluène.*

$CH^3 \langle \; \rangle Az = Az \langle \; \rangle CH^3.$
Br

Corps fusible à 128 degrés.

3° *Diméta-dibromo-azotoluène.*

$CH^3 \langle \; \rangle Az = Az \langle \; \rangle CH^3.$
Br Br

Corps fusible à 75 degrés (Janovski et K. Reimann, *Ber.*, t. XXI, p. 1213; *Bull. chim.*, t. L, p. 185).

DÉRIVÉS AZOIQUES DE L'AMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE

On obtient le *composé :*

Éq... $C^{14}H^6(C^{12}H^9Az^2Cl)^2$,
At... $CH(C^6H^5)(C^6H^4Az:AzCl)^2$,

en traitant le chlorhydrate de diamidotriphénylméthane par le nitrite de soude. La liqueur devient jaune. Le chlorure d'or en précipite une combinaison de ce composé renfermant $2AuCl^3$.

Le *composé :*

Éq... $C^{14}H^6.C^{12}H^5(C^{12}H^4Az^2.C^{12}H^3O^2.C^2H^3.C^6H^7)^2$,
At... $CH(C^6H^5)(C^6H^4Az = Az - C^6H^2.OH.CH^3.C^3H^7)^2$,

s'obtient en mélangeant une solution alcaline de thymol et le composé précédent.

C'est une matière colorante orangée, insoluble dans la potasse.

Le perchlorure de phosphore, à 130 degrés, fournit le *composé chloré* correspondant :

At... $CH(C^6H^5)(C^6H^4Az = Az - C^6H^2.Cl.CH^3.C^3H^7)^2$,

sous forme d'une poudre amorphe, rouge-brique, soluble dans le chloroforme. Les réducteurs donnent un amidothymol.

Le groupe Az : Az paraît occuper la position *para* par rapport à l'oxhydryle (G. Mazzara, *Gaz. chim. ital.*, t. XV, p. 45; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 682).

II

COMBINAISONS OXYAZOIQUES

CONDITIONS GÉNÉRALES DE FORMATION

En outre des procédés de formation déjà indiqués, on a donné comme méthode paraissant générale la réaction suivante qui donne naissance à des composés oxyazoïques.

On introduit, par exemple, 1 molécule de diazoamidobenzine, ou de diazoamido-o-toluène, dans un peu plus de 1 molécule de résorcine fondue, on chauffe pendant une demi-heure à 115 degrés, et on obtient dans le premier cas une dioxyazobenzine :

Éq... $C^{12}H^5Az^2.C^{12}H^5O^4$,
At... $C^6H^5Az^2.C^6H^3(OH)^2$,

fusible à 168 degrés.

Dans le second cas on a une o-azotoluène-résorcine :

Éq... $C^{14}H^7Az^2.C^{12}H^5O^4$,
At... $C^7H^7Az^2.C^6H^3(OH)^2$,

fusible à 178 degrés (B. Fischer et H. Wimmer, *Ber.*, t. XX, p. 1577; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 210).

Voy. pour les composés oxyazoïques, Girard et Pabst, p. 31, 32, 33, 34, 35 et 36.

Qu'il suffise de citer ici quelques exemples.

OXYAZOBENZOLS.

PARA-OXYAZOBENZOL.

Éq... $C^{12}H^5Az^2.C^{12}H^5O^2$.

At... $\begin{matrix} C^6H^4(OH)_{(4)} - Az_{(1)} \\ \| \\ C^6H^5 - Az. \end{matrix}$

SYN. — *Phénoldiazobenzol.*

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 495.

Formation. — La masse cristalline brune qui se produit dans la décomposition du nitrate de diazobenzine par le carbonate de baryte, peut être séparée par l'alcool froid en deux produits, un corps soluble et un corps insoluble. Le composé soluble est l'oxyazobenzol.

Il s'obtient aussi par action du phénate de potasse sur l'azotate de diazobenzol.

Propriétés. — Dans l'alcool ou dans l'éther, il cristallise en prismes ou en mamelons jaune rouge fusibles à 150 degrés, et se décompose avec explosion à température plus élevée.

L'ammoniaque le dissout sans s'y combiner; cette solution donne avec l'azotate d'argent un précipité rouge écarlate, gélatineux, qui devient cristallin, qui se réduit quand on le chauffe et qui détone à 100 degrés.

La formule de ce corps est $C^{24}H^9Az^2O^2Ag$.

Les sels de plomb donnent de même un précipité jaune.

Avec le chlorure de benzoyle, on a un dérivé benzoylé $C^{24}H^9(C^{14}H^5O^2)Az^2O^2$, en plaques cristallines, en mamelons ou en tétraèdres.

L'acide sulfurique à 100 degrés donne un acide sulfoconjugué (Tschirvinsky, *Ber.*, t. VI, p. 560).

L'oxyazobenzol et l'azoxybenzol sont isomères :

$$\underbrace{\begin{matrix} Az.C^6H^5 \\ \| \\ Az.C^6H^4OH. \end{matrix}}_{\text{Oxyazobenzol.}} \qquad \underbrace{O \left\langle \begin{matrix} Az.C^6H^5 \\ | \\ Az.C^6H^5. \end{matrix} \right.}_{\text{Azoxybenzol.}}$$

Du reste, l'acide sulfurique transforme l'azoxybenzol en oxyazobenzol. Le composé obtenu, de même que l'oxyazobenzol, fond à 152 degrés; par action de l'anhydride acétique, il fournit de l'acétoxyazobenzol, en lamelles orangées, fusibles à 84-85 degrés et bouillant au-dessus de 360 degrés avec décomposition partielle. Enfin par l'acide nitrique, il donne du dinitrophénol fusible à 110 degrés (Wallach et Kiepenheuer, *Ber.*, t. XIV, p. 2617; *Bull. chim.*, t. XXXVII, p. 319).

ORTHODIOXYAZOBENZOL.

OH : OH : Az : Az = 2 : 2 : 1 : 1.

SYN. — *Orthoazophénol.*

Formation. — On fait réagir l'orthonitrophénol, par portions de 5 grammes chaque fois, sur cinq fois son poids d'hydrate d'oxyde de potassium fondu avec très peu d'eau. Après réaction on sature par l'acide sulfurique; on lave à l'eau les flocons jaune brun qui se produisent et on les épuise après dessiccation par l'éther bouillant.

Propriétés. — Lamelles brillantes, jaune d'or, solubles dans l'alcool, et dans la potasse avec une coloration jaune rougeâtre. Ce corps est fusible à 171 degrés, et se sublime sans décomposition. Il donne des sels avec la base.

Le *sel de baryte* est en aiguilles rouges.

Le *sel de plomb* $C^{24}H^{8}Pb^{2}Az^{2}O^{4}$ se forme par réaction en solution alcoolique. C'est un précipité rouge (Weselsky et Benedikt, *Ber.*, 1878, p. 398).

TÉTRABROMORTHOAZOPHÉNOL.

Formation. — On traite l'orthoazophénol, en solution éthérée, par le brome.

Propriétés. — Aiguilles jaune foncé, à reflets métalliques.

Le para-azophénol donne un dérivé tétrabromé analogue (Weselsky et Benedikt., *loc. cit.*).

ORTHODIOXÉTHYLAZOBENZOL.

$OC^{2}H^{5}$: $OC^{2}H^{5}$: Az : Az = 2 : 2 : 1 : 1.

SYN. — *Orthoazophénéthol.*

Prismes rouge-grenat, fusibles à 131 degrés, bouillant à 240 degrés avec décomposition partielle (Schmitt et Mœhlau, *Bull. chim.*, t. XXXII, p. 664).

DICHLORO-ORTHODIOXYAZOBENZOL.

$$\text{At}\ldots \quad \begin{matrix} C^6H^3Cl(OH).Az \\ \| \\ C^6H^3Cl(OH).Az \end{matrix} \quad \text{ou peut-être } C^6H^3 \begin{cases} Cl \\ AzH \\ \,| \\ O. \end{cases}$$

Syn. — *Orthoazochlorophénol.*

Nous indiquons simplement ce corps, qui a été préparé et étudié par Schmitt et Bennewitz (voy. *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. VIII, p. 1; *Bull. chim.*, t. XXI, p, 456). Il cristallise dans l'acide acétique en longues aiguilles jaunes, fusibles à 86 degrés (voy. également Hirsch, *Bull. chim.*, t. XXXII, p. 444).

PARADIOXYAZOBENZOL.

$$OH : OH : Az : Az = 4 : 4 : 1 : 1.$$

Corps fusible à 214 degrés (voy. C. Jaeger, *Ber.*, 1875, p. 1499; *Bull. chim.*, t. XXVI, p. 296; Weselsky et Benedikt, *loc. cit.*).

PARA-AZOPHÉNÉTHOL.

$$OC^2H^5 : OC^2H^5 : Az : Az = 4 : 4 : 1 : 1.$$

Syn. — *Paradioxéthylazobenzol.*

Corps préparé et étudié par Hepp (*Bull. chim.*, t. XXX, p. 203). Il cristallise en petites lamelles jaune orangé, fusibles à 157 degrés, ou avec décomposition à 160 degrés (Schmitt et Mœhlau).

DIOXYAZOBENZOL.

$$\text{Éq}\ldots \quad C^{12}H^5Az^2.C^{12}H^5O^4.$$

$$\text{At}\ldots \quad \begin{matrix} C^6H^3(OH)^2 - Az \\ \qquad\qquad \| \\ \qquad C^6H^5.Az. \end{matrix}$$

Syn. — *Azobenzolrésorcine.*

Formation. — On mélange des solutions chaudes d'azotate de diazobenzol et de résorcine. On a deux composés différents. Ces corps sont isomères; on désigne l'un sous le nom de *composé-α*, l'autre est dit *composé-β*.

Propriétés. — *Composé-α.* — Aiguilles cristallines rouges, fusibles à 161 degrés, donnant avec le brome un dérivé tribromé en aiguilles rouges, fusibles à 186 degrés.

Composé-β. — Petites aiguilles rouge foncé, fusibles à 215 degrés (Typke, *Bull. chim.*, t. XXX, p. 282; Baeyer et Jaeger, *Bull. chim.*, t. XXIV, p. 184).

TÉTRAOXYAZOBENZOL.

OH : OH : Az : Az = 4 : 3 : 1 : 1.

On fait réagir le paradiazophénol sur la phloroglucine. On a deux dérivés, l'un soluble, l'autre insoluble dans l'alcool. Le composé soluble est une poudre cristalline rouge.

Le composé insoluble est une masse amorphe, verte, soluble en rouge dans les alcalis (Weselsky et Benedikt, *Bull. chim.*, t. XXXII, p. 340).

TÉTRAOXÉTHYLAZOBENZOL.

Éq... $C^{24}H^{6}(C^{4}H^{5}O^{2})^{4}Az^{2}$.

At... $\left\{ \begin{array}{l} C^{6}H^{3}(OC^{2}H^{5})^{2}.Az \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ C^{6}H^{3}(OC^{2}H^{5})^{2}.Az. \end{array} \right.$

SYN. — *Diéthylazohydroquinone.*

Lamelles rouges, ressemblant à l'azobenzol, fusibles à 128 degrés (voy. Nietzki, *Ber.*, 1879, p. 38).

OXYBIAZOBENZOL.

Éq... $C^{24}H^{10}Az^{4}.C^{12}H^{4}O^{2}$.

At... $\begin{array}{l} C^{6}H^{5}Az : Az \\ C^{6}H^{5}Az : Az \end{array} \Big\rangle C^{6}H^{3}.OH.$

C'est le résidu insoluble dans l'alcool de la préparation du paraoxyazobenzol. Dissous dans la potasse diluée, il est précipité par l'acide chlorhydrique et amené à cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des lamelles brun jaunâtre, fusibles à 131 degrés (Griess).

TRIOXYBIAZOBENZOL.

Éq... $C^{24}H^{10}Az^{4}.C^{12}H^{4}O^{6}$.

At... $\begin{array}{l} C^{6}H^{5}Az : Az \\ C^{6}H^{5}Az : Az \end{array} \Big\rangle C^{6}H(OH)^{3}.$

SYN. — *Biazobenzolphloroglucine.*

Formation. — On mélange des solutions diluées de 1 molécule de phloroglucine, 2 molécules azotate d'aniline, et 2 molécules azotite de potasse.

Ou encore, on fait réagir une solution alcoolique de phloroglucine, 1 molécule, sur le diazoamidobenzol, 2 molécules.

Propriétés. — Petites paillettes microscopiques, jaune brunâtre (Weselsky et Benedikt, *Bull. chim.*, t. XXXII, p. 1340).

AZOXYBENZIDE.

Éq... $C^{24}H^{10}Az^2O^2$.

At... $\begin{matrix} C^6H^5.Az \\ | \\ C^6H^5.Az \end{matrix} > O$.

SYN. — *Azoxybenzine.*

Voy. Girard et Pabst, p. 32 à 35.

Rasenack a modifié le procédé de préparation donné par Zinin. Il conseille d'ajouter lentement 2 parties de nitrobenzine à un mélange presque bouillant de 5 à 6 parties d'alcool et de 1 partie de soude caustique.

La plus grande partie de l'alcool est distillée : le résidu est traité par l'acide chlorhydrique et une quantité suffisante de chlore pour détruire les résines.

On épuise par la benzine qui le dissout et le laisse presque pur après évaporation (*Bull. chim.*, t. XVII, p. 562).

On chauffe en tubes l'azobenzol, en solution acétique, à 120-200 degrés avec de l'acide chromique (Petriew, *Bull. chim.*, t. XX, p. 384).

Parmi les dérivés, remarquons spécialement le *méta-dinitro-azoxybenzide.*

MÉTA-DINITRO-AZOBENZINE.

Éq... $C^{24}H^8Az^2(AzO^4)^2O^2$.

At... $C^6H^4(AzO^2).Az.Az\ C^6H^4(AzO^2)$, avec O lié aux deux Az.

Préparation. — On fait dissoudre 1 partie de sodium dans 20 parties d'alcool méthylique; on ajoute 2, 3 parties de métadinitrobenzine dans 15 parties d'alcool méthylique. Ce mélange est maintenu à l'ébullition pendant quarante-huit heures dans un appareil à reflux. Après refroidissement, on filtre et on purifie par cristallisation dans le toluène en présence de noir animal.

Propriétés. — Aiguilles microscopiques jaune-paille, fusibles à 141-142 degrés.

La *méta-dinitro-oxyazobenzine*,

At... $C^6H^4(AzO^2)Az : Az.C^6H^3 \begin{cases} OH \\ AzO^2 \end{cases}$,

isomère du composé précédent, se forme quand on chauffe à 140 degrés la métadinitroazoxybenzine et de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'une

prise d'essai soit entièrement soluble dans la soude caustique. On verse alors dans l'eau et on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu.

Ce corps est en cristaux, fusibles à 172-173 degrés.

OXYAZOPHÉNYLTOLUIDES.

Voy. Girard et Pabst, p. 59.

ORTHO-AZOXYTOLUÈNE.

Ce corps cristallise en lamelles jaunâtres, fusibles à 59-60 degrés. L'acide sulfurique à 100-120 degrés donne avec lui une grande quantité d'o-azotoluène (Klinger et Pitschke, *Ber.*, t. XVIII, p. 2551; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 73).

ACIDE ORTHO-AZOXYBENZOIQUE.

Éq... $C^{28}H^{10}Az^{2}O^{10}$.

At... $C^{14}H^{10}Az^{2}O^{5} = CO^{2}H_{(1)}.C^{6}H^{4}.Az_{(2)} \overset{O}{\diagup\diagdown} Az_{(2)}.C^{6}H^{4}.CO^{2}H_{(1)}$.

Préparation. — On fait réagir le cyanure de potassium sur l'aldéhyde orthonitrobenzoïque en présence de 20 parties d'eau. La réaction commence à froid, et en chauffant on a un liquide de coloration rouge foncé. La liqueur est alors additionnée de 2 fois son volume d'eau et précipitée après refroidissement par l'acide sulfurique étendu. On transforme l'acide $C^{28}H^{10}Az^{2}O^{10}$ obtenu en sel d'ammoniaque; on dégage de nouveau l'acide. On le lave à l'eau froide, on le dissout dans l'alcool à 90 degrés bouillant et on le précipite par l'eau (B. Homolka, *Bull. chim.*, t. XLV, p. 203).

Propriétés. — Cet acide est en prismes jaunâtres, fusibles avec décomposition entre 237 degrés et 242 degrés. Par action de l'amalgame de sodium, il donne de l'acide ortho-hydrazobenzoïque. Ce dernier acide cristallise en lamelles incolores, fusibles à 205 degrés.

Traité en solution dans l'acide acétique cristallisable par le nitrite de soude en excès, il donne une solution orangée, qui, étendue d'eau, laisse déposer de belles aiguilles jaunes d'*acide ortho-azobenzobenzoïque* fusible à 237-238 degrés (Homolka).

Cette même réaction du cyanure de potassium sur l'aldéhyde para-nitrobenzoïque a été étudiée également par Homolka (*loc. cit.*).

OXY-AZONAPHTALINE.

Éq... $C^{40}H^{14}Az^{2}O^{2}$.
At... $C^{20}H^{13}Az^{2}OH$.

Préparation. — On dissout 15 grammes de β-amido-azonaphtaline dans 90 grammes d'acide sulfurique et on verse 90 grammes d'eau. On refroidit le magma avec de la glace et on l'additionne de 5 grammes de nitrite de soude en solution concentrée. On laisse reposer trois heures, on filtre, on décompose le précipité par l'alcool bouillant; on dissout la substance dans l'aniline et on ajoute à chaud de l'alcool. Le composé cristallise par le refroidissement.

Propriétés. — Belles aiguilles, rouge brun, fusibles à 176 degrés (R. Nietzki et O. Goll, *Ber.*, t. XIX, p. 1281; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 281).

III

DÉRIVÉS AMIDO-AZOIQUES

Certains de ces composés sont déjà décrits (voy. Girard et Pabst, p. 41).
De quelques-uns d'entre eux dérivent des corps qu'il est intéressant de signaler.

AMIDOAZOBENZOL.

Éq... $C^{24}H^{11}Az^{3}$.
At... $C^{12}H^{11}Az^{3} = C^{6}H^{5}.Az:Az.C^{6}H^{4}(AzH^{2})$.

Syn. — *Amidobenzamide, Amidodiphénylimide.*

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 493.

AMIDOAZOPHÉNYLÈNE.

Éq... $C^{12}H^{5}Az^{3}$.
At... $C^{6}H^{5}Az^{3} = C^{6}H^{4}\langle{}^{AzH}_{Az}\rangle Az$.

Voy. *Alcalis artificiels: Dérivés de l'o-phénylène-diamine.*

DIAMIDO-HYDRAZOBENZOL.

Éq... $C^{24}H^{14}Az^4$.
At... $C^{12}H^{14}Az^4 = [C^6H^4(AzH)^2]Az : AzH^2$.

SYN. — *Diphénine.*

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1436.
Voy., pour les isomères, *Alcalis artificiels*, p. 1437, 1438, 1439.

DIAMIDO-AZOBENZOL.

Éq... $C^{24}H^{12}Az^4$.
At... $C^{12}H^{12}Az^4 = C^6H^5Az : Az.C^6H^3(AzH^2)^2$.

SYN. — *Chrysoïdine.*

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1439.

TRIAMIDO-AZOBENZOL.

Voy. Girard et Pabst, p. 52.

AMIDO-AZOTOLUÈNE.

Éq... $C^{14}H^6Az^3.C^{14}H^7$.
At... $C^7H^6Az^2 : Az.C^7H^7$.

L'o-amido-azotoluène, oxydé, en solution acétique, par l'acide chromique, fournit un corps qui cristallise en lamelles blanches, fusibles à 125-126 degrés. La formule paraît être :

$$\text{Éq...}\ C^{14}H^6.Az^3.C^{14}H^7.$$

On a admis, en atomes :

$$CH^3.C^6H^3\left\langle\begin{array}{c}Az\\ |\\ Az\end{array}\right\rangle Az - C^6H^4.CH^3.$$

Mais ce corps résiste aux réducteurs, même énergiques.
L'o-amidoazotoluène aurait alors pour formule atomique de constitution :

$$CH^3.C^6H^3\left\langle\begin{array}{c}AzH\\ AzH\end{array}\right\rangle Az.C^6H^4.CH^3,$$

$$\text{ou}\ \begin{array}{l}CH^3.C^6H^4.AzH.Az\\ \qquad\qquad\quad |\\ \qquad\qquad AzH\end{array}\Big\rangle C^6H^3.CH^3.$$

D'un autre côté, les recherches de Nölting et de Witt conduisent à admettre dans l'o-amido-azotoluène l'existence du groupe AzH^2. Cette formule rendrait difficile à expliquer la formation par oxydation du dérivé diazo-imidé fusible à 125-126 degrés (Th. Zincke, *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 232).

AMIDO-DIAZOTOLUÈNE.

Éq... $C^{14}H^7Az^3$.
At... $C^7H^7Az^3 = CH^3.C^6H^3\langle{}^{AzH}_{Az}\rangle Az$.

Syn. — *Amido-azocrésylène.*

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1217, Girard et Pabst, p. 50.

DIAMIDO-AZOTOLUOL.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1442.

AZOBENZOLTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1442.

AMIDOAZOXYLOL.

Éq... $C^{32}H^{19}Az^3$.
At... $C^{16}H^{19}Az^3$.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1397.

DÉRIVÉS AMIDOAZOIQUES DES TROIS XYLÈNE

AMIDOAZO-α-MÉTAXYLÈNE.

La formule atomique de constitution est :

$$C^6H^3(CH^3)_2(CH^3)_4Az_{(1)} = Az_{(6)}.C^6H^2(CH^3)_{(2)}(CH^3)_{(4)}.AzH^2_{(1)}.$$

Préparation. — On prépare ce corps au moyen de l'α-métaxylidine, 121 grammes, de son chlorhydrate, 157 grammes, et de nitrite de soude, 69 grammes, dans eau, 4 à 5 parties. On reprend par l'éther le dérivé diazoamidé formé, et on évapore. On ajoute ensuite 120 grammes de xylidine et 10 à 15 grammes de chlorhydrate; on chauffe à 50 degrés, jusqu'à ce qu'une prise additionnée d'acide sulfurique et d'eau bouillante ne donne plus d'azote. On

reprend par l'eau, et on traite par de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant qui enlève la xylidine. On lave successivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Le chlorhydrate d'amido-azoxylène, traité par l'ammoniaque, abandonne la base.

Propriétés. — Cette base cristallise dans l'alcool ou dans la benzine en lamelles orangées, fusibles à 78 degrés, presque insolubles dans les dissolvants neutres.

AMIDO-AZOMÉTAXYLÈNE.

La formule théorique atomique de constitution de ce corps serait :

$$C^6H^3(CH^3)_{(2)}CH^3_{(6)}.Az_{(1)} = Az_{(4)}.C^6H^2(CH^3)_{(6)}CH^3_{(2)}.AzH^2_{(1)}.$$

Il est en lamelles jaunes, fusibles à 77°,5, solubles dans l'alcool et la benzine. Son chlorhydrate est soluble dans l'alcool en rouge.

AMIDOAZO-MÉTAXYLÈNE SYMÉTRIQUE.

At... $(CH^3)_{(3)}(CH^3)_{(5)}C^6H^3.Az_{(1)} = Az_{(4)}.C^6H^2(AzH^2)_{(1)}CH^3_{(3)}CH^3_{(5)}.$

Il est préparé avec la xylidine 1, 3, 5.
Lamelles jaunes, fusibles à 95 degrés.

AMIDOAZO-ORTHOXYLÈNE.

At... $(CH^3)_{(2)}(CH^3)_{(3)}C^6H^3.Az_{(1)} = Az_{(4)}.C^6H^2(CH^3)_{(2)}(CH^3)_{(3)}.AzH^2_{(1)}.$

Lamelles brillantes, fusibles à 110°,5.

AMIDOAZO-ORTHOXYLÈNE.

$$(CH^3)_{(3)}(CH^3)_{(4)}C^6H^3.Az_{(1)} = Az_{(6)}.C^6H^2(CH^3)_{(4)}.(CH^3)_{(3)}.AzH^2_{(1)}.$$

Lamelles jaunes, fusibles à 179 degrés.

AMIDO-PARAXYLÈNE.

At... $(CH^3)_{(2)}.(CH^3)_{(5)}C^6H^3.Az_{(1)} = Az_{(4)}C^6H^2(CH^3)_{(5)}.(CH^3)_{(2)}.AzH^2_{(1)}.$

Ce composé est préparé avec la paraxylidine. Il cristallise en lamelles rouges fusibles à 150 degrés.

AMIDOAZOXYLÈNE MIXTE.

At... $(CH^3)_{(2)}.(CH^3)_{(4)}.C^6H^3.Az_{(1)} = Az_{(4)}.C^6H^2(CH^3)_{(2)}.(CH^3)_{(5)}(AzH^2)_{(1)}$.

On le prépare en faisant réagir le nitrite de soude sur les chlorhydrates d'α-métaxylidine et de paraxylidine.

On a un dérivé diazoamidé assez stable, fusible à 47 degrés, qui, chauffé à 50 degrés avec la p-xylidine et le chlorhydrate de p-xylidine, donne l'amidoazoxylène mixte.

Ce corps cristallise en lamelles rouges fusibles à 110-111 degrés.

Dans ces composés, le groupement Az:Az en *para*, par rapport à AzH^2, donne des chlorhydrates qui se dissolvent en rouge dans le phénol; si Az:Az et AzH^2 sont en *ortho*, la solution est verte (Nölting et S. Forel, *Ber.*, t. XVIII, p. 2681; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 79).

REMARQUES SUR LES DÉRIVÉS O-AMIDO-AZOIQUES DU XYLÈNE ET DU PSEUDOCUMÈNE

L'*o-amido-azoxylène* est facilement transformé en un dérivé diazoïque, dont le chlorhydrate cristallise en aiguilles brun rouge.

Le *perbromure* $C^{32}H^{13}Az^4Br^3$ est en aiguilles rouges, fusibles à 127-129 degrés.

L'ammoniaque alcoolique agissant sur ce perbromure donne le *diazo-imide* $C^{32}H^{17}Az^5$. Ce corps cristallise dans l'éther en aiguilles ou en prismes rouges, fusibles à 77 degrés. Il se décompose vers 85 degrés en $C^{32}H^{17}Az^3 + Az^2$.

Le *diazohydrure* $C^{32}H^{18}Az^4$, obtenu par réduction au moyen du chlorure d'étain, est en prismes monocliniques, fusibles à 136-137 degrés. Les oxydants donnent avec lui un azoxylène fusible à 46-47 degrés.

L'*orthoamido-azopseudocumène* s'est conduit de même. Son *perbromure* fond à 122-124 degrés; le *diazo-imide* à 90-91 degrés. Le *diazohydrure* cristallise en tables fusibles à 151-153 degrés (Th. Zincke et Jaenke, *Ber.*, t. XXI, p. 540; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 980).

AMIDOAZONAPHTALINES.

Éq... $C^{40}H^{15}Az^3$.
At... $C^{20}H^{15}Az^3 = AzH^2.C^{10}H^6.Az:Az.C^{10}H^7$.

SYN. — *Amidodinaphtylamide.*

Voy. *Alcalis artificiels : Diazodérivés de la naphtaline.*

Remarquons spécialement l'action de l'alcool sur l'amidoazonaphtaline.

DÉRIVÉ DE L'AMIDOAZONAPHTALINE PAR L'ACTION DE L'ALCOOL

On met 1 partie de sulfate d'amidoazonaphtaline en suspension dans 6 parties d'acide sulfurique étendu de 25 parties d'eau, et on ajoute peu à peu un léger excès de nitrate de soude. On attend douze heures, la température étant maintenue de 10 à 15 degrés. Des flocons bruns de sulfate de diazoazonaphtaline se séparent. On filtre, on lave à l'eau, puis, avec un mélange d'alcool et d'éther, et on soumet le produit à l'ébullition avec 60 parties d'alcool absolu. Il se dégage de l'azote et de l'aldéhyde. On précipite par l'eau et on purifie par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique.

L'*α-azonaphtaline* $C^{20}H^7Az : AzC^{20}H^7$ est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'acide acétique et dans la benzine.

Elle cristallise dans l'acide acétique en aiguilles rouges, à reflets bleuâtres. Elle fond à 190 degrés, est sublimable en lamelles jaunes, qui, frottées, deviennent rouge cinabre. L'acide sulfurique la dissout sans l'altérer; la solution est bleue. L'hydrogène naissant paraît donner de l'hydrazonaphtaline (Nietzki et Goll, *Bull. chim.*, t. XLV, p. 618).

DIAMIDO-AZONAPHTALINE.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1451.

TOLYLAMIDO-AZONAPHTALINE.

Éq... $C^{54}H^{24}Az^3$.
At... $C^{27}H^{24}Az^3 = AzH(C^7H^7).C^{10}H^6.Az : Az.C^{10}H^7$.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1430.

NAPHTYLAMIDO-AZONAPHTALINE.

Éq... $C^{60}H^{21}Az^3$.
At... $C^{30}H^{21}Az^3$.

SYN. — *Rouge de naphtaline, Rouge de Magdala.*

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1430 et p. 1553.

BENZOLAZONAPHTYLAMINE.

Éq... $C^{32}H^{13}Az^3$.
At... $C^{16}H^{13}Az^3 = C^6H^5.Az : Az.C^{10}H^6(AzH^2)$.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1399.

TOLUOLAZONAPHTYLAMINE.

Éq... $C^{74}H^{15}Az^{3}$.
At... $C^{7}H^{5}.Az : Az.C^{10}H^{6}(AzH^{2})$.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1400.

AZOPHÉNINE

Éq... $C^{72}H^{29}Az^{5}O^{2}$.
At... $C^{36}H^{29}Az^{5}O$.

Formation. — 1° Quand on chauffe à 80-90 degrés, pendant vingt-quatre heures, 2 parties d'amidoazobenzine, 1 partie de chlorhydrate d'aniline, et 4 parties d'aniline, par le refroidissement, on a un magma de cristaux d'azophénine, qu'on lave à l'alcool et qu'on fait recristalliser dans l'aniline.

En même temps se forme du chlorhydrate de paraphénylène-diamine.

2° La chrysoïdine peut, dans certaines conditions, donner de l'azophénine. L'azophénine paraît donc être un produit non direct, mais un produit de scission de l'amidodiazobenzine.

3° D'après O. Fischer et Hepp, la formation de l'azophénine au moyen des composés nitrosés est analogue à celle du quinone-anilide au moyen du quinone et de l'aniline (*Ber.*, t. XXI, p. 676; *Bull. chim.*, t. L, p. 327).

Propriétés. — L'azophénine est un corps cristallisable, qui, chauffé à 360 degrés, pendant deux ou trois heures, s'est scindé complètement en aniline et en une matière colorante bleue, cristallisant facilement, et nommée par Caro *fluorindine*, à cause de la belle fluorescence rouge de ses solutions.

Le *dérivé sulfoconjugué* de l'azophénine, chauffé à 300 degrés, se transforme en un acide sulfoné de la fluorindine (O. N. Witt, *Ber.*, t. XX, p. 1538; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 563).

On peut consulter, sur l'azophénine et l'induline, le mémoire de O. Fischer et E. Hepp (*Ber.*, t. XX, p. 2479; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 308), et, sur l'azophénine, les travaux de O. N. Witt (*Ber.*, t. XX, p. 2659; *Bull. chim*, t. XLIX, p. 310).

IV

DÉRIVÉS HYDRAZOIQUES.

HYDRAZINES

GÉNÉRALITÉS

L'azobenzol :

$$\text{Éq...}\quad (C^{12}H^5)^2Az^2,$$

$$\text{At...}\quad \begin{array}{c} C^6H^5.Az \\ \| \\ C^6H^5.Az, \end{array}$$

donne, par fixation de H^2, l'*hydrazobenzol :*

$$\text{At...}\quad \begin{array}{c} C^6H^5.Az.H \\ | \\ C^6H^5.Az.H. \end{array}$$

L'hydrazobenzol est dénommé aussi *diphénylhydrazine*, la phénylhydrazine étant :

$$\text{Éq...}\quad C^{12}H^6Az^2H^2.$$

$$\text{At...}\quad \begin{array}{c} C^6H^5.AzH \\ | \\ H.AzH. \end{array}$$

L'hydrazobenzol peut d'après ces formules être considéré comme de la phénylhydrazine substituée.

C. Willegerodt représente le diamidogène par :

$$\begin{array}{c|c|c} H & & H \\ & Az \times Az & \\ H & & H \end{array}$$

et les phénylhydrazines substituées symétriques :

$$\begin{array}{c|c|c} H & & H \\ & Az \times Az & \\ C^6H^5 & & C^6H^3(AzO^2)^2 \end{array} \qquad \begin{array}{c|c|c} H & & C^6H^3(AzO^2)^2 \\ & Az \times Az & \\ C^6H^5 & & H. \end{array}$$

Nous nous contenterons d'indiquer simplement cette notion théorique (voy. *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXVII, p. 449 ; *Bull. chim.*, t. L, p. 561).

Nous renvoyons également à l'article de MM. Girard et Pabst (t. X, 6e partie, 2e cahier : *Hydrazines*, p. 91 et suivantes).

L'hydrazobenzol est un dérivé azoïque hydrogéné, mais la phénylhydrazine

est un dérivé diazoïque hydrogéné. Nous décrirons cependant la phénylhydrazine et les hydrazines analogues dans ce paragraphe, en nous appuyant sur les relations qui existent entre l'hydrazobenzol, ou diphénylhydrazine et la phénylhydrazine.

HYDRAZOBENZOL.

Éq... $C^{24}H^{12}Az^2 = C^{12}H^4(C^{12}H^8Az^2)$.
At... $C^{12}H^{12}Az^2$.

Syn. — *Diphénylhydrazine.*

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 706.

ACTION DES ALDÉHYDES SUR L'HYDRAZOBENZOL

Le benzaldéhyde et l'hydrazobenzol, chauffés au réfrigérant ascendant, forment de l'azobenzol. Si l'on ajoute au mélange du chlorure de zinc, la réaction qui s'établit, quand on chauffe, est très vive. Le produit formé qui cristallise en écailles jaunes, brillantes, peu solubles, fusibles à 232 degrés, est la *benzylidène-benzidine* de Schiff, $C^{24}H^8(Az.C^{14}H^6)^2$ (T. Clève, *Ber.*, t. XI, p. 832; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 188).

Les aldéhydes donnent avec l'hydrazobenzol des produits de condensation cristallisés nommés Hydrazoïnes. On met, par exemple, en présence 1 molécule d'hydrazobenzol et un peu plus de 1 molécule d'aldéhyde benzoïque; on chauffe au bain d'huile à 120-150 degrés; on entraîne ensuite par un courant de vapeur l'excès d'aldéhyde (Cornélius et Homolka, *Ber.*, t. XIX, p. 2239; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 335). Cette réaction paraît facilement généralisable.

PROPRIÉTÉS DES DÉRIVÉS DE L'HYDRAZOBENZOL

Les recherches de A. Calm et C. Heumann (*Ber.*, t. XIII, p. 1180; *Bull. chim.*, t. XXXV, p. 686) ont montré que tandis que l'hydrazobenzol et ses dérivés de la série *ortho* et de la série *méta* se convertissent facilement sous l'influence des acides en benzidine, ou en dérivés correspondants de la benzidine, les para-dérivés de l'hydrazobenzol ne semblent pas se prêter à cette transformation. Cette observation est vérifiée avec le paradichlorhydrazobenzol, qu'on prépare commodément par digestion d'un mélange de parachloronitrobenzine et de soude caustique en solution aqueuse assez étendue, additionnée de poudre de zinc.

Le *paradichlorhydrazobenzol* ainsi obtenu, fusible à 122 degrés, fournit par ébullition avec les acides étendus un mélange de paradichlorazobenzol et de parachloraniline. Le premier de ces deux corps, fusible à 183 degrés,

cristallise dans l'alcool et dans le chloroforme en beaux cristaux jaunes. Il est identique avec le produit obtenu précédemment par M. Heumann, à l'aide du dichlorazoxybenzol. La transformation indiquée est traduite par l'équation suivante :

$$2(C^{24}H^{10}Cl^2Az^2) = 2(C^{12}H^6ClAz) + C^{24}H^8Cl^2Az^2.$$

Le *paradibromohydrazobenzol,* fusible à 130 degrés, se décompose de même par ébullition avec l'acide chlorhydrique en paradibromazobenzol et parabromaniline.

On voit donc que les para-dérivés envisagés ne fournissent pas de benzidines sous l'influence des acides. Les benzidines appartenant d'ailleurs elles-mêmes à la série para, on conçoit, disent Calm et Heumann, qu'elles ne puissent pas se former aux dépens d'un composé dans lequel la position para est déjà occupée par un élément ou un groupe de substitution possédant une certaine fixité dans la molécule.

Calm et Heumann ont préparé les dérivés para suivants :

Paradichlorazobenzol monosulfonique. — Il s'obtient en chauffant le paradichlorazobenzol pendant plusieurs heures à 140-150 degrés avec de l'acide sulfurique fumant. Par addition d'eau, le dérivé sulfonique formé se précipite en flocons bruns.

Cristallisé dans l'eau bouillante, il se présente en fines aiguilles jaune rougeâtre, solubles dans l'eau chaude et l'alcool, décomposables à 120 degrés.

Les sels sont peu solubles dans l'eau froide. Grâce à la faible solubilité de ses sels, le paradichlorazobenzol monosulfonique déplace la plupart des acides.

Dérivés nitrés du paradichlorazobenzol et du paradichlorazoxybenzol. — L'acide nitrique transforme facilement le paradichlorazoxybenzol en un dérivé nitré, fusible à 134 degrés et cristallisant en aiguilles jaunes.

C'est du mononitrochlorazoxybenzol : $C^{24}H^7Cl^2(AzO^4)Az^2O^2$.

Le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique le transforme en mononitrochlorazobenzol, du moins la formule du produit obtenu concorde avec celle de ce corps.

Par nitration de l'azobenzol chloré, l'opération étant effectuée à froid, on a eu du mononitroparadichlorazoxybenzol, fusible à 133-134 degrés.

ACTION DU TRICHLORURE DE CYANOGÈNE SUR LES HYDRAZINES

DIPHÉNYLHYDRAZINE-CHLORURE CYANURIQUE.

Éq... $C^{30}H^{14}Az^7Cl$.
At... $Cy^3Cl(AzH.AzH.C^6H^5)^2 = C^{15}H^{14}Az^7Cl$.

On l'obtient en mélangeant rapidement les solutions. La liqueur filtrée abandonne à l'évaporation un résidu qui cristallise dans l'alcool en aiguilles (H. Fries, *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 563).

MONOPHÉNYLHYDRAZINE- CHLORURE CYANURIQUE.

Éq... $C^{18}H^7Az^5Cl^2$.
At... $Cy^3Cl^2AzH.AzH.C^6H^5 = C^9H^7Az^5Cl^2$.

On mélange goutte à goutte des solutions éthérées de trichlorure de cyanogène et de phénylhydrazine; on filtre pour séparer le chlorhydrate et on évapore la liqueur. Le résidu, lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther, est une masse cristalline blanche.

BASE DÉRIVÉE DE L'HYDRAZOBENZOL.

Éq... $C^{32}H^{14}Az^2O^2$.
At... $C^{16}H^{14}Az^2O$.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1513.

PHÉNYLHYDRAZINE.

Éq... $C^{12}H^8Az^2 = (C^{12}H^7Az)AzH$.
At... $C^6H^8Az^2 = C^6H^5.AzH.AzH^2$.

L'étude de la phénylhydrazine a été faite (voy. *Alcalis artificiels*, p. 694). Étant donnée l'importance de ce corps, nous y reviendrons assez longuement.

PRÉPARATION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE

Aux préparations données, il convient d'ajouter la suivante:

Dissoudre 1 molécule d'aniline et 0,5 de carbonate de potasse, mélanger avec de l'eau, en faisant passer du gaz sulfureux dans la solution. D'autre part, dissoudre 1 molécule de nitrite de potasse dans l'eau et neutraliser avec soin par addition d'acide acétique. Verser la première solution dans la seconde en agitant; il est à peine nécessaire de refroidir si l'opération est bien conduite. Il se forme un dépôt orangé qui passe au jaune clair, et au bout de deux heures environ, on constate que le produit de la réaction est devenu alcalin. On chauffe au bain-marie pour achever la réduction jusqu'à ce qu'on obtienne une solution claire; on acidule par l'acide acétique, puis on décolore par addition d'un peu d'acide chlorhydrique et de poudre de zinc. On évapore à moitié et on précipite le chlorhydrate de phénylhydrazine par l'acide chlorhydrique concentré (Reychler, *Ber.*, t. XX, p. 2463; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 297).

Propriétés et réactions de la phénylhydrazine.

Les propriétés et les réactions de la phénylhydrazine sont longuement présentées aux *Alcalis artificiels*, nous ne nous arrêterons donc qu'à quelques points spéciaux.

ACTION DE L'ÉTHER MONOCHLORACÉTYLACÉTIQUE

La phénylhydrazine, 2 molécules, en solution dans une grande quantité d'éther, et l'éther monochloracétylacétique, 1 molécule, également en solution dans beaucoup d'éther, versé goutte à goutte, donnent du chlorhydrate de phénylhydrazine qui se sépare bientôt. Après filtration et évaporation, on obtient un corps en aiguilles rouge foncé, fusible à 50°,5, dont la formule est $C^{24}H^{14}Az^{2}O^{4}$:

$$2\,C^{12}H^{8}Az^{2} + C^{12}H^{9}O^{6}Cl = C^{12}H^{8}Az^{2}HCl + H^{2}O^{2} + C^{24}H^{14}Az^{2}O^{4}.$$

Ce corps est un éther, que la potasse alcoolique saponifie facilement en donnant $C^{20}H^{9}KAz^{2}O^{4}$.

Des sels on ne dégage pas l'acide, mais l'anhydride $C^{20}H^{8}Az^{2}O^{2}$.

De ces composés, par plusieurs réactions, on peut passer au bleu de pyrazol (G. Bender, *Ber.*, t. XX, p. 2747; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 369).

ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE SUR LES COMPOSÉS DU GROUPE DE L'URÉE

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 713 et suivantes. Nous indiquerons encore certaines réactions constatées avec quelques composés de ce groupe.

PHÉNYLHYDRAZINE ET BIURET.

Un mélange de ces deux corps, chauffé à feu nu avec précaution, dégage de l'ammoniaque; le produit de la réaction repris par l'eau ou par l'alcool fournit des aiguilles fusibles à 260 degrés, ayant pour formule $C^{16}H^{7}Az^{3}O^{4}$.

Les atomistes représentent la réaction comme il suit :

$$AzH\left\langle\begin{matrix}CO.AzH^{2}\\ CO.AzH^{2}\end{matrix}\right. + \begin{matrix}H.AzH\\ |\\ H.Az.C^{6}H^{5}\end{matrix} = 2\,AzH^{3} + AzH\left\langle\begin{matrix}CO.Az^{2}H\\ |\\ CO.Az.C^{6}H^{5}.\end{matrix}\right.$$

PHÉNYLHYDRAZINE ET URÉTHANE.

Il se forme du *diphénylcarbazide* :

$$\text{Éq...}\quad C^{2}O^{2}(C^{12}H^{7}Az^{2})^{2}.$$

$$\text{At...}\quad CO\left\langle\begin{matrix}AzH.AzH.C^{6}H^{5}\\ AzH.AzH.C^{6}H^{5}.\end{matrix}\right.$$

Ce corps est fusible à 151 degrés.

PHÉNYLHYDRAZINE ET PHÉNYLSULFO-URÉE.

Quand on fait réagir ces deux composés, on a de l'ammoniaque, de l'azote, de la benzine, de l'aniline et du *phénylsulfo-carbazide* :

$$\text{Éq}\ldots\ C^2H^3(C^{12}H^5.HAz)Az^2S^2.$$

$$\text{At}\ldots\ CS\begin{cases} AzH^2 \\ AzH(AzH.C^6H^5). \end{cases}$$

Ce composé est en aiguilles, fusibles à 190 degrés (S. Skinner et S. Ruhemann, *Ber.*, t. XX, p. 3372 ; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 788).

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES ALDÉHYDES, ACÉTONES, ETC.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 720.

ACTION SUR L'ACÉTYLACÉTONE.

La phénylhydrazine agissant sur l'acétyl-acétone donne un composé liquide, qui bout à 270°,5 sous la pression de 760 millimètres, et qui présente exactement la composition d'un diméthylphénylpyrazol :

$$\text{At}\ldots\ CH^3.C\begin{cases} CH \\ Az.Az \end{cases}C.CH^3 \quad (Az{-}C^6H^5)$$

(A. Combes, *Bull. chim.*, t. L, p. 145).

ACTION SUR LE BENZYLÈNE-ACÉTONE.

On chauffe les deux corps au bain-marie en solution alcoolique. On obtient des cristaux fusibles à 156 degrés, insolubles dans l'eau et dans la potasse.

A la distillation ce corps donne de la diphénylméthylpyrazoline, cristallisable dans l'éther en gros prismes fusibles à 114 degrés. Ce dernier corps est une base faible (L. Knorr, *Ber.*, t. XX, p. 1096 ; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 316).

DÉRIVÉ PHÉNYLHYDRAZINÉ DE L'ALDÉHYDE GLUCO-ORTHO-COUMARIQUE.

La formule atomique de ce dérivé est :

$$C^6H^4(OC^6H^{11}O^5)_{(1)}(CH : CH.CH.Az^2HC^6H^5)_{(2)}.$$

Il est en masse blanche, presque insoluble dans l'eau froide. Il se forme et se sépare quand on mélange et qu'on chauffe légèrement des solutions aqueuses,

de poids équivalents, d'aldéhyde gluco-ortho-coumarique et de chlorhydrate de phénylhydrazine.

Ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude, il se colore en brun à l'air, et est fusible à 130-132 degrés (Tiemann et A. Kees, *Ber.*, t. XVIII, p. 1955; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 380).

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DE LA PHÉNYLHYDRAZINE

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 700 et suivantes. En plus de ce qui a été dit ailleurs, dans l'*Encyclopédie chimique*, indiquons une méthode générale de préparation des hydrazines secondaires dissymétriques et une méthode de préparation de la méthylphénylhydrazine.

PRÉPARATION DES HYDRAZINES SECONDAIRES DISSYMÉTRIQUES.

L'α-phénylhydrazine, ou hydrazine dissymétrique, se prépare par action du bromure d'éthyle sur la sodium-phénylhydrazine (Michaelis). On opère en présence de benzine; la réaction est assez vive. Quand elle est calmée, on termine en chauffant, on transforme en chlorhydrate et on purifie par plusieurs cristallisations. Ce procédé de préparation peut être généralisé et appliqué à la préparation des termes plus élevés de la série.

Il peut servir à préparer l'α-isopropylphénylhydrazine, l'α-isobutyl, l'α-isoamylphénylhydrazine (B. Philips, *Ber.*, t. XX, p. 2485; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 150).

PRÉPARATION DE LA MÉTHYLPHÉNYLHYDRAZINE.

On traite le nitrate de monophénylurée, en solution neutre, par le nitrite de soude, ce qui donne de la nitrosométhylurée, en feuillets jaunes fusibles à 123-124 degrés.

Ce composé, réduit en solution alcoolique par le zinc en poudre et l'acide acétique, fournit l'hydrazine-urée correspondante. On évapore la solution filtrée, additionnée d'acide chlorhydrique, et on chauffe le résidu sous pression pendant cinq à six heures à 100 degrés, avec de l'acide chlorhydrique fumant. On filtre la solution acide; on l'évapore, et on distille le résidu avec de la lessive de soude. La partie distillée renferme la méthylhydrazine, de la méthylamine et de l'ammoniaque (G. de Bruning, *Bull. chim.*, t. L, p. 555).

DÉRIVÉS ACIDES DE LA PHÉNYLHYDRAZINE

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 712 et 713, p. 718 et suivantes.

DIBENZOYLPHÉNYLHYDRAZINE.

La structure attribuée à la dibenzoylphénylhydrazine, qui cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 153 degrés, a été donnée par J. Tafel (J. Tafel, *Ber.*, t. XVIII, p. 1339; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 788).

HYDRAZINES DE L'ACIDE CINNAMIQUE.

Elles ont été étudiées spécialement par E. Fischer et J. Tafel (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVII, p. 303 à 340, t. CCXXI, p. 280; *Bull. chim.*, t. XXXVI, p. 185, t. XL, p. 393 et 494, t. XLV, p. 458). A ces hydrazines se rattache l'indazol.

INDAZOL.

Éq... $C^{14}H^6Az^2$.

At... $C^6H^4 \left< \begin{array}{l} CH \\ \ \ | \ \ \diagdown \\ Az—AzH. \end{array} \right.$

Formation. — On délaye l'hydrazine-cinnamosulfate de soude dans de l'acide chlorhydrique concentré, on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que le produit d'abord solidifié redevienne liquide; on neutralise par la soude, puis par l'acétate de soude.

Propriétés. — L'indazol est cristallisé en fines aiguilles, fusibles à 146°,5, sublimables vers 100 degrés; il distille à 269-270 degrés. Les sels cristallisent bien, surtout dans l'alcool éthéré; le sulfate est décomposé par l'eau.

NITROSO-INDAZOL.

Éq... $C^{14}H^5Az^3O^2$.
At... $C^7H^5Az^3O$.

On traite par le nitrite de soude une solution sulfurique d'indazol en opérant à zéro. Petites aiguilles.

BROMINDAZOL.

Éq... $C^{14}H^5Az^2Br$.
At... $C^7H^5Az^2Br$.

On chauffe avec de l'eau à 200 degrés l'acide bromindolcarbonique. Aiguilles fusibles à 124 degrés.

DIBROMINDAZOL.

Éq... $C^{14}H^4Az^2Br^2$.
At... $C^7H^4Az^2Br^2$.

On fait réagir l'eau bromée et l'indazol; corps fusible à 239-240 degrés.

ÉTHYLINDAZOL.

Fischer et Tafel le représentent par :

$$(Iz\,2).C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH \\ \;| \;\; \diagdown \\ Az.AzC^2H^5. \end{array} \right.$$

Iz est le symbole de la chaîne azotée latérale. Le chiffre indique la position du groupe éthyle : un, appartient à l'atome d'azote le plus voisin du groupe aromatique; deux, au second atome, et trois, à l'atome de carbone du groupe Iz.

On prépare l'éthylindazol en faisant réagir l'indazol et l'iodure d'éthyle à 100 degrés. C'est une huile incristallisable.

L'action du nitrite de soude est nulle, ce qui démontre que c'est une base tertiaire.

Elle donne des sels.

Le *sulfate* fond à 150-152 degrés.

MÉTHYLINDAZOL.

(Iz — 3).

La densité de vapeur est conforme à la formule :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C.CH^3 \\ \;| \;\; \diagdown \\ Az.AzH. \end{array} \right.$$

Il fond à 113 degrés, et distille à 280-281 degrés.

Il se sublime à 100 degrés et distille facilement avec la vapeur d'eau.

Le *chlorhydrate* fond à 117 degrés.

Le *sulfate* est en aiguilles jaunes.

Le *chloroplatinate* est décomposable par l'eau; il cristallise dans l'acide chlorhydrique étendu.

Le *nitrosométhylindazol* est en aiguilles jaunes, fusibles à 60°,5.

ÉTHYLMÉTHYLINDAZOL.

Éq... $C^{14}H^4(C^2H^3)(C^4H^5)Az^2$.

At... $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C.CH^3 \\ \;|\;\; \diagdown \\ Az.Az.C^2H^5. \end{array} \right.$

Huile brune, obtenue en chauffant le méthylindazol avec 2 parties d'iodure d'éthyle.

Cette base donne des sels, et est isomérique avec l'éthylméthylindazol décrit sous le nom d'*éthylquinazol*.

DIMÉTHYLINDAZOL.

Iz — 2 et 3.

Il se prépare comme l'éthylméthylindazol, avec l'iodure de méthyle.

Lamelles, fusibles à 79-80 degrés.

ACIDE INDAZOLACÉTIQUE.

Éq... $C^{14}H^5(C^4H^2O^4)Az^2$.

At... $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C.CH^2.CO^2H \\ \;|\;\; \diagdown \\ Az.AzH. \end{array} \right.$

Formation. — Cet acide se produit par l'action oxydante de l'air sur une solution d'acide o-hydrazine-cinnamique.

Propriétés. — Fines aiguilles, fusibles à 168-170 degrés en perdant du gaz carbonique et en se transformant en méthylindazol. Il forme des sels avec les acides et les bases.

L'*acide nitroso-indazolacétique* se décompose vivement sans fondre à 96 degrés, mais cristallisé dans l'éther acétique il ne se décompose qu'à 123 degrés en fondant. Il est soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'eau.

ACIDE BROMINDOLACÉTIQUE.

Aiguilles feutrées, fusibles à 200 degrés, solubles dans l'alcool et l'acide acétique chaud. L'acide chromique le transforme en acide bromindazol-carbonique qui cristallise en fines aiguilles jaunâtres et se décompose à 240 degrés en laissant un résidu de bromindazol.

ISINDAZOL.

Éq... $C^{14}H^{6}Az^{2}$.

$$\text{At...}\ C^{6}H^{4}\left\langle\begin{array}{l}CH \\ \quad\diagdown\!\!\diagdown \\ AzH.Az.\end{array}\right.$$

Préparation. — On dissout 3 grammes d'acide nitrosé dans 40 centimètres cubes d'acide acétique, on ajoute de la poudre de zinc, on maintient la température entre 30 et 50 degrés. La réaction terminée, on évapore dans le vide la liqueur filtrée et on reprend par l'eau. Après séparation d'une résine jaune, on précipite le zinc par le carbonate de soude à l'ébullition et on agite la solution alcaline à l'air. L'oxydation terminée, on précipite par H Cl et on fait cristalliser dans l'eau bouillante en présence de noir animal.

ÉTHYLMÉTHYLDISINDAZOL.

(Iz,Et 1 : Me^{3}).

$$\left\langle\begin{array}{l}C.CH^{3} \\ \| \\ Az(C^{2}H^{5})Az.\end{array}\right.$$

Huile qui se concrète à froid, en lamelles fusibles à 29°,5.

Le DIMÉTHYLISINDAZOL fond à 36°,5.

Ces deux composés donnent des sels.

Voyez pour l'oxydation de l'acide brométhylisindazolacétique *Bull. chim.*, t. XLV, p. 464.

ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE SUR LES ANHYDRIDES DES ACIDES BIBASIQUES

Des acides phénylhydraziniques se forment par réaction de la phénylhydrazine sur la plupart des anhydrides des acides bibasiques. La formation peut avoir lieu soit à température élevée (Hötte, *Bull. chim.*, t. XLIII, p. 532), soit à la température ordinaire (R. Anschütz, *Ber.*, t. XXI, p. 88; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 874).

COMBINAISON AVEC L'ACIDE PICRIQUE

PICRYLPHÉNYLHYDRAZINE.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 720. De la picrylphénylhydrazine dérive la :

DINITROSO-NITROAZOBENZINE.

Éq... $C^{24}H^{7}(AzO^{4})(AzO^{2})^{2}Az^{2}$.
At... $C^{6}H^{5}Az : Az.C^{6}H^{2}(AzO^{2})(AzO)^{2}$.

Formation. — On fait bouillir la picrylphénylhydrazine avec de l'acide acétique cristallisable.

Propriétés. — Lamelles jaune d'or, fusibles à 247°,5. Dans sa formation, elle est accompagnée d'un autre corps fusible à 145 degrés (Willgerodt et Ferko, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXVII, p. 345; *Bull. chim.*, t. L, p. 416).

COMBINAISONS HYDRAZINIQUES DES ACIDES ACÉTONIQUES ET ALDÉHYDIQUES

Ces combinaisons ont été signalées par E. Fischer (*Bull. chim.*, t. XLIII, p. 574); elles sont caractérisées par leur insolubilité dans l'eau. Un certain nombre d'entre elles ont été préparées et décrites par Alf. Elbers (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXXVII, p. 340 à 357; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 455).
Voy. Acides hydraziniques, *Alcalis artificiels*, p. 723.

ACIDE PHÉNYLHYDRAZINE-PHÉNYLGLYOXYLIQUE.

Éq... $C^{28}H^{12}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{6}H^{5}.Az^{2}H : C(C^{6}H^{5})CO^{2}H$.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 723.

ACIDE ÉTHYLPHÉNYLHYDRAZINE-PHÉNYLGLYOXYLIQUE.

Éq... $C^{28}H^{14}(C^{4}H^{5})Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{6}H^{5}.Az.C^{2}H^{5}.Az : C(C^{2}H^{5})CO^{2}H$.

On part de l'éthylphénylhydrazine. La masse poisseuse jaunâtre obtenue cède l'acide à une solution de soude; le sel de soude est décomposé par l'acide chlorhydrique.

L'acide libre cristallise dans l'alcool en grandes tables rhombiques jaunes, fusibles à 109°,5.

Le produit insoluble dans la soude, qui l'accompagne dans sa formation, est peut-être l'amide de cet acide; cet amide cristallise dans l'alcool en tables rhomboïdales incolores, fusible à 111°,5.

ACIDE MÉTHYLPHÉNYLHYDRAZINE-PHÉNYLGLYOXYLIQUE.

Cristaux fusibles à 116 degrés en se décomposant.

BENZYLIDÈNE-MÉTHYLPHÉNYLHYDRAZINE.

Éq... $C^{14}H^8Az^2.C^{14}H^6$.
At... $C^6H^5.Az(CH^3).Az : CH.C^6H^5$.

Elle se forme avec d'autres produits par action de la chaleur à 120 degrés sur l'acide méthylé. Au moyen de l'éther de pétrole on l'obtient cristallisée en aiguilles blanches fusibles à 104°,5.

L'*acide phénylhydrazine-glyoxylique* donne par l'amalgame de sodium de l'acide phénylhydrazidiacétique, cristallisable, fusible à 157 degrés.

L'*acide éthylphénylhydrazine-glyoxylique* est en aiguilles étoilées, fusibles à 121 degrés.

L'*acide phénylhydrazine-mésoxalique* fond à 158-164 degrés. Il est insoluble dans la ligroïne, soluble dans l'eau bouillante et les dissolvants neutres.

ÉTHYLPHÉNYLHYDRAZINE-GLYOXAL.

Éq... $C^{20}H^{12}Az^2 : Az^2(C^4H^5)(C^{12}H^5)$.
At... $C^6H^5.Az(C^2H^5).Az : CH.CH : Az.(C^2H^5)AzC^6H^5$.

Volumineux précipité jaune, produit par le sulfite de glyoxal-sodium, dans une solution chlorhydrique d'éthylphénylhydrazine.

Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles sans décomposition à 149°,5.

ACIDE HYDRAZINEBENZOPYRUVIQUE.

Éq... $C^{20}H^{10}Az^2O^8 + H^2O^2$.
At... $C^{10}H^{10}Az^2O^4 + H^2O$.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 730.

L'*éther diéthylique*, de cet acide, éther dont la formule est $C^{20}H^8(C^4H^5)Az^2O^8$, cristallise en fines aiguilles, fusibles à 101-102 degrés; il distille dans le vide.

Ant. Roder, qui a étudié ces composés, a également préparé un *acide indoldicarbonique;*

Éq... $C^{20}H^7AzO^8$,
At... $C^{10}H^7AzO^4$;

Un *acide benzylidène-hydrazine-carbonique :*

Éq... $C^{28}H^{12}Az^2O^4$,
At... $C^{14}H^{12}Az^2O^2$;

Un *acide phénylglucazone-carbonique :*

Éq... $C^{40}H^{22}Az^4O^{16}$.
At... $C^{20}H^{22}Az^4O^8$.

Ce dernier acide cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 206-208 degrés en moussant beaucoup (Ant. Roder, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXXXVI, p. 164 à 173; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 611).

ACIDE ACÉTONE-HYDRAZINE-BENZOÏQUE.

Éq... $C^{20}H^{12}Az^2O^4$.
At... $C^{10}H^{12}Az^2O^2$.

On prépare cet acide en partant d'un des acides hydrazine-benzoïques. Voy. *Alcalis artificiels*, p. 724.

ACIDES HYDRAZINE-BENZOÏQUES.

Les acides hydrazine-benzoïques se combinent aux acétones.

Par combinaison de l'acétone et de l'acide m-hydrazine-benzoïque Roder a obtenu l'acide acétone-hydrazine-benzoïque.

Cet acide cristallise en fines aiguilles, fusibles à 150 degrés, peu soluble dans l'eau et dans l'éther, insolubles dans la benzine et dans le pétrole léger, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique.

DÉRIVÉS HYDRAZINIQUES DES ACIDES SULFONÉS

Ils se préparent par une méthode générale, qui consiste à traiter par le chlorure d'étain le composé diazoïque correspondant à l'hydrazine cherchée; le plus souvent le produit de la réaction se dépose; s'il reste en solution, il suffit de séparer l'étain par l'acide sulfhydrique et d'évaporer ensuite à siccité.

Certains de ces composés ont été préparés et décrits par H. Limpricht (*Ber.*, t. XVIII, p. 2193; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 599).

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 717, etc.

Les acides hydrazine-benzine-sulfoniques ont été étudiés spécialement par A. Pfülf (*Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXXXIX, p. 215 à 220; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 786).

ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE SUR LES ACIDES SULFINIQUES

Cette action a été étudiée par R. Escales (*Ber.*, t. XVIII, p. 893; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 600).

Quand on chauffe au bain-marie une solution d'acide phénylsulfinique,

mélangée de chlorhydrate de phénylhydrazine, en ayant soin d'avoir un excès d'acide chlorhydrique, il se forme un mélange de cristaux de *benzoldisulfoxyde :*

Éq... $C^{12}H^5S^4O^4.C^{12}H^5$,
At... $C^6H^5S.SO^2C^6H^5$,

et de *phénylbenzolsulfazide :*

Éq... $C^{12}H^7Az^2S^2O^4.C^{12}H^5$.
At... $C^6H^5.AzH : AzH.SO^2C^6H^5$.

Ce dernier corps cristallise en aiguilles fusibles à 146-147 degrés (Escales) Voy. plus loin SULFAZIDES.

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SUCRES

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 731.

BASES DÉRIVÉES DE LA PHÉNYLHYDRAZINE

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 700.

INDOLS

SE RATTACHANT A LA PHÉNYLHYDRAZINE

On obtient des indols avec la phénylhydrazine.

DIMÉTHYLINDOL.

P., 1, 2.

Formation. — Un mélange de 3 parties de phénylhydrazine et de 2 parties d'acétone se trouble après quelque temps par suite d'élimination d'eau.

Le produit obtenu après dessiccation bout à 182 degrés sous une pression de 200 millimètres, à 215 degrés sous la pression de 760 millimètres.

C'est de l'acétone-méthylphénylhydrazine $C^{20}H^{14}Az^2$.

Propriétés. — Huile jaunâtre, à odeur agréable, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Chauffée à 130 degrés avec 5 parties de chlorure de zinc, elle se converti en diméthylindol $C^{20}H^{11}Az$.

Ce corps cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 56 degrés et est peu soluble dans l'eau.

Il est sans action sur les sels de cuivre ou d'argent, mais est oxydé par le chlorure ferrique et par l'acide chromique.

Son *picrate* cristallise dans la benzine les fines aiguilles rouges.

MÉTHYLPHÉNYLINDOL, P., 1, 2.

Prismes pointés, fusibles à 101-102 degrés, distillant sans décomposition.

ACIDE DIMÉTHYLINDOCARBONIQUE, P., 1, 2, 3.

Éq... $C^{22}H^{11}AzO^4$.
At... $C^{11}H^{11}AzO^2$.

Le chlorure de zinc et le méthylphénylhydrazine-acétoacétate d'éthyle donnent l'éther de cet acide. Cet éther cristallise dans l'alcool et la ligroïne.

Les cristaux fondent à 95 degrés.

Il est saponifié par la potasse et donne l'acide.

L'acide est en petites tables hexagonales incolores, brillantes, fusibles à 185 degrés, assez solubles dans l'alcool bouilli.

A 200 degrés, cet acide donne du gaz carbonique et du diméthylindol, P., 1, 2, fusible à 56 degrés.

ACIDE DIMÉTHYLINDOLACÉTIQUE, P., 1, 2, 3.

Le lévulate d'éthyle s'unit facilement à la phénylhydrazine, avec élimination d'eau. De l'éther formé on retire l'acide.

L'acide libre cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther en lamelles presque incolores, fusibles à 180 degrés.

A 200-210 degrés, il se décompose, donne du gaz carbonique et du triméthylindol, P., 1, 2, 3.

RAPPORTS ENTRE LA PHÉNYLHYDRAZINE ET CERTAINS DÉRIVÉS DU PYRAZOL.

A la phénylhydrazine se rattachent des dérivés du pyrazol. En effet, l'éther benzoylacétylacétique et la phénylhydrazine réagissent suivant l'équation :

$$C^{26}H^{14}O^8 + C^{12}H^8Az^2 = 2\,H^2O^2 + C^{38}H^{18}Az^2O^4.$$

L'éther éthylidène-acétylacétique et la phénylhydrazine s'unissent suivant l'équation :

$$C^{26}H^{14}O^8 + C^{12}H^8Az^2 = 2\,H^2O^2 + C^{38}H^{18}Az^2O^4.$$

Les deux produits sont les éthers des acides carboniques des bases tertiaires isomères :

At... $C^3Az^2H(C^6H^5)^2CH^3$, diphénylméthylpyrazol

et isométhyldiphénylpyrazol.

La réaction se passe en deux phases.
Les deux composés paraissent être :

1.3. diphényl — 5 — méthylpyrazol.	1.5. diphényl — 3 — méthylpyrazol (iso).
AzC^6H^5 ; Az, $C.CH^3$; $C^6H^5.C$, CH	AzC^6H^5 ; Az, $C.C^6H^5$; $CH^3.C$, CH

Nous ne voulons point développer cette question, ni décrire les principaux composés obtenus, nous renvoyons le lecteur au mémoire de L. Knorr (L. Knorr, *Ber.*, t. XX, p. 1096; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 315).

Des recherches de L. Knorr, il résulte que le phénylméthylpyrazobenzol et la phénylhydrazine-kétophénylméthylpyrazolone sont identiques (L. Knorr, *Bull. chim.*, t. L, p. 479).

TOLYLHYDRAZINES.

Éq... $C^{14}H^{10}Az^2 = AzH(C^{14}H^9Az)$.
At... $C^7H^{10}Az^2 = CH^3.C^6H^4.AzH.AzH^2$.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 707.

CRÉSYLHYDRAZINES.

DÉRIVÉ DE L'O-CRÉSYLHYDRAZINE

O-CRÉSYLSEMICARBAZIDE.

Éq... $C^{16}H^4Az^3O^2$.
At... $C^8H^4Az^3O$.

On obtient ce composé quand on chauffe à 140-160 degrés un mélange de chlorhydrate d'o-crésylhydrazine et de 2 molécules d'urée. On fait cristalliser dans l'eau bouillante.

L'o-crésyisemicarbazide cristallise en aiguilles fusibles à 159-160 degrés, assez solubles dans l'eau.

O-CRÉSYLURAZOL.

Éq... $C^{18}H^{9}Az^{3}O^{4}$.
At... $C^{9}H^{9}Az^{3}O^{2}$.

Pour obtenir l'o-crésylurazol, on chauffe pendant six heures à 200 degrés un mélange d'o-crésylhydrazine et de 4 molécules d'urée.

Lamelles blanches, fusibles à 170 degrés, assez solubles dans l'eau et dans les alcalis.

Le *para-crésylsemicarbazide* fond à 157-158 degrés (Pinner, *Bull. chim.*, t. L, p. 417).

NAPHTYLHYDRAZINES.

Éq... $C^{20}H^{10}Az^{2}$.
At... $C^{10}H^{10}Az^{2} = C^{10}H^{8}Az.AzH^{2}$.

α-NAPHTYLHYDRAZINE.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1492.

β-NAPHTYLHYDRAZINE.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1493.

ACIDE DÉRIVÉ DE L'α-NAPHTYLHYDRAZINE

ACIDE α-NAPHTYLHYDRAZINEPYRUVIQUE.

Éq... $C^{20}H^{8}Az^{2}.C^{6}H^{4}O^{4}$.
At... $C^{10}H^{7}.Az^{2}H : C\begin{cases} CH^{3} \\ COOH \end{cases}$.

Aiguilles soyeuses, fusibles avec décomposition à 74 degrés, solubles dans l'alcool, l'acétone, l'éther et la benzine (E. Fischer, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXXXII, p. 236; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 226).

L'*acétone α-naphtylhydrazine* se forme quand on dissout la base dans l'acétone et qu'on précipite par l'eau. Elle est en cristaux fusibles à 74 degrés (Fischer).

DÉRIVÉS DE LA β-NAPHTYLHYDRAZINE

ACÉTONE β-NAPHTYLHYDRAZINE.

Éq... $C^{20}H^8Az^2.C^6H^6$.
At... $C^{10}H^7Az^2H : C(CH^3)^2$.

Cette hydrazine cristallise dans la ligroïne bouillante en prismes jaune pâle, fusibles à 65°,5, solubles dans l'alcool et l'éther, la benzine et l'acétone.

Elle s'oxyde à l'air et donne une huile foncée.

ÉTHYLIDÈNE β-NAPHTYLHYDRAZINE.

Éq... $C^{20}H^8Az^2.C^4H^4$.
At... $C^{10}H^7Az^2H : CH.CH^3$.

Une réaction énergique, qui se produit entre l'aldéhyde et l'hydrazine, donne ce composé. On l'obtient au moyen de l'alcool en cristaux ou en tables triangulaires, fusibles à 128-129 degrés, peu solubles dans l'éther et la ligroïne.

Il est moins altérable à l'air que le dérivé acétonique.

ACIDE β-NAPHTYLHYDRAZINE-PYRUVIQUE.

Éq... $C^{20}H^8Az^2(C^6H^4O^4)$.
At... $C^{10}H^7Az^2H : C\langle{}^{CH^3}_{CO^2H}$.

La combinaison se produit en solution alcoolique et dépose par le refroidissement en aiguilles jaunes.

Aiguilles jaunes, fusibles à 166 degrés en dégageant du gaz carbonique, peu solubles dans l'éther, la ligroïne et l'eau bouillante, décomposables par les acides à chaud.

L'éther de cet acide cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fusibles à 131 degrés (A. Schliefer, *Ann. der Chem. und. Phar.*, t. CCXXXVI, p. 174 à 184; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 613).

CAMPHOPHÉNYLHYDRAZINE.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1494.

ROSHYDRAZINE ET MATIÈRES COLORANTES.

D'après Ziegler (*Ber.*, t. XX, p. 1557; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 565), étant donnés 5 grammes de rosaniline en solution dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et dans 70 centimètres cubes d'eau, quand on ajoute à ce mélange bien refroidi $3^{gr},50$ de nitrite de soude, dissous dans 10 centimètres cubes d'eau, on a un diazoïque. Le liquide brun formé, bien froid, est additionné de 12 grammes d'étain dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On a ainsi une liqueur rouge et séparation d'un dérivé hydrazinique en cristaux verts.

V

ACIDES AZOIQUES

Voy. Girard et Pabst, p. 27.

Des acides azoïques, tels que les acides azobenzoïques, dérivent des composés, dont la formule de constitution est :

$$\begin{matrix} R : Az \\ | \\ R : Az \end{matrix} \quad \text{ou plutôt} \quad R \left\langle \begin{matrix} Az \\ | \\ Az \end{matrix} \right\rangle R,$$

tels que l'azophénylène.

AZOPHÉNYLÈNE.

$$\text{Éq...}\ C^{24}H^8Az^2.$$

$$\text{At...}\ C^{12}H^8Az^2 = \begin{matrix} C^6H^4 : Az \\ | \\ C^6H^4 : Az, \end{matrix} \quad \text{ou} \quad C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} Az \\ | \\ Az \end{matrix} \right\rangle C^6H^4.$$

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1338. — Voy. Bernthsen, *Ber.*, t. XIX, p. 3256; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 360.

L'azophénylène peut être considérée comme substance mère de matières colorantes.

Elle apparaît comme semblant être le noyau fondamental du bleu de toluylène, du rouge de toluylène et de la leucobase du rouge de toluylène (A. Bernthsen et H. Schweitze, *Ber.*, t. XIX, p. 2064; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 703).

VI

DÉRIVÉS AZOIQUES MIXTES

PHÉNYLAZOMÉTHYLBENZOYLE.

Éq... $C^{12}H^5Az^2(C^2H^2.C^{14}H^5O^2)$.
At... $C^6H^5.Az:Az.CH^2.CO.C^6H^5$.

Préparation. — On fait réagir 1 molécule de chlorure de diazobenzine, et 1 molécule d'éther benzoylacétique, en solution dans la soude. On a soin d'opérer à aussi basse température que possible. On chauffe ensuite le corps obtenu pendant quelques minutes avec de la potasse alcoolique, et on précipite par l'eau.

Propriétés. — Ce corps se sépare en flocons jaunes quand on ajoute de l'eau à sa solution dans la potasse alcoolique.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune d'or, fusibles à 128°,5.

ACIDE PHÉNYLAZOBENZOYLACÉTIQUE.

Éq... $C^{12}H^5Az^2(C^4H^2O^4.C^{14}H^5O^2)$.
At... $C^6H^5.Az:Az.CH(COOH).CO.C^6H^5$.

Cet acide reste dans les eaux mères de la préparation du composé précédent. Il cristallise en aiguilles jaune-citron, fusibles à 141 degrés.

Par des réactions analogues on a obtenu les corps suivants :

O-NITROPHÉNYLAZOMÉTHYLBENZOYLE.

At... $AzO^2_{(1)}.C^6H^4.Az_{(2)}:Az.CH^2.CO.C^6H^5$.

Aiguilles brillantes, jaune d'or, fusibles à 140-141 degrés.

ACIDE O-NITROPHÉNYLAZOBENZOYLACÉTIQUE.

At... $AzO^2_{(1)}.C^6H^4.Az_{(2)}:Az.C(CO^2H).CO.C^6H^5$.

Longues aiguilles jaune de soufre, fusibles à 177 degrés.

M-NITROCRÉSYL-P-AZO-ACÉTOPHÉNONE.

At... $CH^3_{(1)}.AzO^2_{(3)}.C^6H^3.Az_{(4)}:Az.CH^2.CO.C^6H^5$.

Aiguilles jaune-citron, fusibles à 168 degrés.

ACIDE O-NITROCRÉSYL-PARA-AZOBENZOYLACÉTIQUE.

At... $CH^3_{(1)}\,AzO^2_{(3)}.C^6H^3.Az_{(4)} : Az.CH(CO^2H).CO.C^6H^5$.

Aiguilles jaune d'or, fusibles à 194 degrés (Bamberger et Calmann, *Ber.*, t. XVIII, p. 2563; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 82).

ACIDE AZONITROMÉTHANE-BENZOÏQUE.

Éq... $C^{14}H^5Az^2O^4(C^2H^2.AzO^4)$.

At... $C^6H^4\begin{cases}COOH\\ Az : Az.CH^2.AzO^2.\end{cases}$

Formation. — On dissout le nitrométhane dans un léger excès de potasse caustique, et on ajoute au liquide une dissolution aqueuse étendue de nitrate d'acide m-amidobenzoïque. On précipite par l'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Ce corps cristallise dans l'eau bouillante, dans laquelle il est peu soluble, en lamelles orangées, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il est dépourvu de saveur; chauffé, il déflagre.

ACIDE AZOACÉTYLACÉTOBENZOÏQUE.

Éq... $C^{14}H^5Az^2O^4(C^4H^2.C^4H^3O^2.O^4)$.

At... $C^6H^4\begin{cases}COOH\\ Az : Az.CH\begin{cases}C^2H^3O\\ CO^2H.\end{cases}\end{cases}$

Formation. — On le prépare comme l'acide précédent; mais on remplace le nitrométhane par l'éther acéto-acétique, et le nitrate de l'acide μ-amidobenzoïque par le sulfate.

Propriétés. — Cet acide est doué d'une saveur amère. Chauffé avec précaution, il fond; mais, quand on chauffe un peu plus, il déflagre.

ACIDE AZOMALOBENZOÏQUE.

At... $C^6H^4\begin{cases}COOH\\ Az : Az.CH(CO^2H)^2.\end{cases}$

Cet acide cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques rouges.

REMARQUE SUR LES COMBINAISONS AZOÏQUES MIXTES

Des recherches de Beyer et Claisen, il résulte que, dans certaines conditions, le groupe *phénylazo* se transforme en groupe *phénylhydrazide* et réciproquement (C. Beyer et L. Claisen, *Ber.*, t. XXI, p. 1697; *Bull. chim.*, t. L, p. 414)

II

COMPOSÉS DIAZOIQUES.

Dans la première partie, *Généralités sur les amides*, nous avons parlé des azoïques de la série grasse. Le diazoïque suivant est un des représentants de ce groupe.

I

CORPS DIAZOIQUES PROPREMENT DITS

DIAZOACÉTAMIDE.

Éq... $C^4H^3Az^3O^2 = C^4HAz^2O^2AzH^2$.

At... $AzH^2.CO.CH\left\langle\begin{matrix} Az \\ \| \\ Az. \end{matrix}\right.$

Préparation. — On expose au froid de l'hiver, pendant cinq semaines, 5 grammes de diazo-acétate de méthyle et 50 grammes d'ammoniaque à 25 pour 100, en agitant fréquemment le mélange maintenu en tube scellé. Des aiguilles jaunes se séparent. On filtre et on évapore dans le vide après avoir ajouté quelques gouttes d'ammoniaque.

Propriétés. — Corps cristallisant en lamelles jaunes, fusible en se décomposant à 114 degrés, déflagrant quand on le chauffe rapidement sur une lame de platine, décomposable par l'eau bouillante en azote et acide glycolique.

La dissolution alcoolique d'iode le transforme en azote et en *acétamide biiodé* $C^4HI^2O^2.AzH^2$. L'acétamide biiodé est très stable, l'iode en solution alcoolique bouillante et l'acide chlorhydrique bouillant sont sur lui sans action.

Le diazoacétamide est décomposé à froid par la solution de soude caustique, même étendue, en ammoniaque et azote (T. Curtius, *Ber.*, t. XVIII, p. 1283; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 902).

PSEUDODIAZOACÉTAMIDE.

Il est constitué par les aiguilles jaunes qui se séparent dans les tubes lors de la préparation du diazoacétamide. C'est un corps acide, difficilement attaquable par l'iode (Curtius, *Bull. chim.*, t. XLV, p. 902).

ACTION DE QUELQUES RÉDUCTEURS SUR LES DÉRIVÉS DIAZOIQUES

Le formiate d'étain fournit de la diazobenzine, de la benzine, du diphényle et un corps azoté bouillant vers 165 degrés et se décomposant parfois avec explosion.

Le chlorure stanneux et le formiate de diazobenzine donnent une plus grande quantité de benzine et de diphényle.

Le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique donnent du chlorure de phényle.

L'acide chlorhydrique seul donne ce même corps et du chlorure de diazobenzine. L'acide bromhydrique et le bromure de diazobenzine fournissent un bon rendement en bromure de phényle (Gasiorowski et Wayss, *Ber.*, t. XVIII, p. 685; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 583).

ACTION DU BISULFITE DE SOUDE

Les matières colorantes obtenues par action d'un sel diazoïque avec un phénol et une amine aromatique s'unissent au bisulfite de soude pour former des combinaisons assez instables en présence des alcalis ou simplement sous l'influence de la chaleur. On opère suivant le cas en solution aqueuse ou en solution alcoolique. On constate par le changement de teinte que la combinaison est effectuée.

Les matières colorantes azoïques rouges fournissent des liquides jaunes, les bleues des dissolutions rouges. Ces composés cristallisent facilement. La formule générale de ces combinaisons serait :

$$x - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{Az}} - \underset{\displaystyle SO^3Na,}{\underset{|}{Az}} - y$$

soit :

$$C^6H^5 - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{Az}} - \underset{\displaystyle SO^3Na}{\underset{|}{Az}} - C^{10}H^6OH$$

(A. Spiegel, *Ber.*, t. XVIII, p. 1479; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 608).

DIAZOBENZOL.

SYN. — *Diazobenzide, Diazobenzine, Azophénylamine, Azoaniline.*

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 472.

COMBINAISON AVEC LES ACIDES

Voy. *Alcalis organiques artificiels*, p. 474.

COMBINAISON AVEC LES BASES

Voy. *Alcalis organiques artificiels*, p. 479.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION

Voy. *Alcalis organiques artificiels*, p. 481.

Parmi les sels du diazobenzol, remarquons spécialement l'azotate, corps doué de propriétés explosives marquées.

Les propriétés explosives du nitrate de diazobenzol s'expliquent par sa chaleur de formation, laquelle est négative et répond à —89 cal. La chaleur de détonation, c'est-à-dire la chaleur dégagée par l'explosion pure et simple du nitrate de diazobenzol, répond à $114^{cal},8$ par équivalent ; les gaz produits sont de l'acide cyanhydrique, de l'oxyde de carbone, du formène, de l'hydrogène et de l'azote (voy. Berthelot et Vieille, *Bull. de la Société chimique*, mai 1882, t. XXXVII, p. 385).

Le *perbromure de diazobenzol*, traité par l'ammoniaque, donne le *diazobenzolimide :*

$$\text{At}\ldots\ C^6H^5Az : AzBr^3 + 4AzH^3 = 3AzH^4Br + C^6H^5Az\left\langle \begin{matrix} Az \\ \| \\ Az. \end{matrix} \right.$$

Le diazobenzolimide chauffé au réfrigérant ascendant avec de l'acide chlorhydrique concentré donne un mélange de chlorhydrates d'ortho- et de parachloraniline (J. Griess, *Ber.*, t. XIX, p. 313 ; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 973).

Les combinaisons avec les acides ont été étudiées aux *Alcalis artificiels*, p. 474 ; nous n'y revenons que pour quelques cas spéciaux.

DÉCOMPOSITION DES TROIS SULFATES DIAZOBENZOIQUES ISOMÈRES
DÉCOMPOSITION AU MOYEN DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE

Le *dérivé méta* donne, par ébullition avec l'alcool méthylique, de l'*acide méthyl-m-oxybenzoïque* en aiguilles blanches, fusibles à 107 degrés.

Le *dérivé para* donne de l'*acide méthyl-para-oxybenzoïque* fusible à 184 degrés.

Le *dérivé ortho* donne uniquement de l'*acide benzoïque.*

DÉCOMPOSITION AU MOYEN DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

Le *dérivé méta* fournit un mélange d'*acide benzoïque* et d'*acide éthyl-m-oxybenzoïque.*

Le *dérivé para* se conduit de même.

Le *dérivé ortho* donne uniquement de l'*acide benzoïque.*

DÉCOMPOSITION AU MOYEN DU PHÉNOL

Le *sulfate-m-diazobenzoïque* a donné de l'*acide phényl-m-oxybenzoïque*, en longues aiguilles blanches, fusibles à 145 degrés.

Le *dérivé para* se conduit de même; on a de l'*acide phényl-p-oxybenzoïque*. Mais avec le *dérivé ortho* la réaction est bien plus compliquée. Il se forme en effet de l'*oxydiphénylène-acétone*, de l'*acide phényl-o-oxybenzoïque* et un *autre acide* qui paraît *isomère* de ce dernier. Cet acide cristallise en aiguilles brillantes ou en prismes, assez solubles dans l'eau bouillante, fusibles à 205 degrés (P. Griess, *Ber.*, t. XXI, p. 978; *Bull. chim.*, t. L, p. 52).

ACIDE ANHYDRODIAZOHÉMIPINIQUE.

Éq... $C^{20}H^{8}Az^{2}O^{12}$.

At... $C^{6}H(OCH^{3})^{2}(CO^{2}H)\left\langle\begin{array}{l}Az = Az\\ \vert \qquad\ \ \vert\\ CO - O\end{array}\right.$

Par action du *nitrite de soude* et de l'*acide chlorhydrique* sur l'*amido-hémipinate de soude*, on a des cristaux microscopiques, jaune clair, qui détonent par le choc, ou à 140-150 degrés.

Ces cristaux, chauffés avec HCl, donnent du chlorhydrate d'acide diazohémipinique (H. Grüue, *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 710).

CRÉSYL-P-DIAZOPIPÉRIDIDE.

Éq... $C^{24}H^{17}Az^{3}$.

At... $CH^{3}.C^{6}H^{4}.Az^{2}.AzC^{5}H^{10}$.

Il se prépare comme le phényldiazopipéridile (Boum).

Prismes fusibles à 41 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

Le CRÉSYL O- est liquide.

L'O-NITRO-CRÉSYL-P-DIAZO-

$$(CH^{3})_{(1)}C^{6}H^{3}(AzO^{2})_{(2)} - (Az^{2})_{(4)} - Az.C^{5}H^{10},$$

est un liquide oléagineux.

Le P-NITRO-CRÉSYL-O-DIAZO- est oléagineux.

Voyez pour les composés dérivés de la métacrésylène-diamine O. Wallach, *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 607

ACTION DES CORPS DIAZOIQUES SUR LA β-NAPHTYLAMINE

La constitution des produits obtenus par les sels diazoïques et la β-naphtylamine a été étudiée par Th. Zincke (*Ber.*, t. XVIII, p. 3132; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 231).

Lawson a préparé l'α-β-naphtylène-diamine dans les conditions suivantes: le nitrite d'amyle réagissant sur la β-naphtylamine donne un corps qui cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 149 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans la benzine et l'acide acétique.

C'est la β-*diazoamidonaphtaline*: $C^{20}H^7.Az^3.HC^{20}H^7$ (Lawson, *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 124).

II

DIAZOPHÉNOLS

ORTHODIAZOPHÉNOL.

Éq... $C^{12}H^5O^2.Az^2X$.

At... $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ Az : AzX. \end{cases}$

Dans cette formule X représente un corps monovalent, tel que Cl, Br, etc.

Avec Cl on a le chlorure de diazophénol, dit aussi chlorhydrate de diazophénol.

Formation. — On fait réagir à basse température l'acide nitreux, ou les vapeurs nitreuses, sur une solution de chlorhydrate d'amidophénol dans l'alcool absolu. Après réaction, on précipite par l'éther.

Propriétés. — Le *chlorure* est en longues aiguilles incolores, peu solubles dans l'alcool.

L'*orthodiazodibromophénol* se prépare en faisant réagir l'eau bromée sur l'azotate. Le précipité jaune obtenu est redissous dans l'acide chlorhydrique chaud, pour séparer une résine insoluble; après quoi, on précipite de nouveau par addition d'eau; l'orthodiazodibromophénol noircit au-dessus de 100 degrés et détone à 127-128 degrés. Il est plus soluble dans l'eau que le composé *para*, peu soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, très soluble dans le chloroforme, la ligroïne et la benzine chaude. Il ne réduit pas les sels de cuivre Les agents réducteurs le décolorent instantanément.

Le *bromhydrate d'orthodiazodibromophénol* se dépose en cristaux jaunes,

lorsqu'on abandonne au refroidissement une solution d'orthodiazodibromophénol dans l'acide bromhydrique chaud.

L'*orthodiazoparanitrophénol*, OH : $\dot{X}$: Az : $AzO^2 = 1 : 2 : 4$, se forme quand on dirige du gaz nitreux dans une solution éthérée de nitramidophénol. On obtient ainsi une masse granuleuse, jaune brun, qui, purifiée, est jaune clair. Ce corps brunit à l'air; il détone à 100 degrés.

Le *diazodinitrophénol* se forme par action du gaz azoteux sur l'acide dinitramidophénique. Il cristallise en lames jaune d'or.

PARA-DIAZOPHÉNOL.

Il est préparé avec le para-amidophénol. C'est le diazophénol tiré de l'isonitrophénol ou paranitro-phénol. Le mercaptan transforme ses composés en phénol, en passant lui-même à l'état de bisulfure d'éthyle.

Le *chlorhydrate* se prépare comme le chlorhydrate isomère en partant du dérivé para.

Le *paradiazodibromophénol* précipite en flocons jaunes lorsqu'on ajoute de l'eau bromée à une solution d'un sel quelconque de paradiazophénol. Très stable à l'obscurité, il se colore rapidement à la lumière, est presque insoluble dans l'eau froide et cristallise dans l'eau chaude en prismes jaunes; ses meilleurs dissolvants sont l'alcool ordinaire et l'alcool amylique; il détone à 137 degrés. Ce corps présente des propriétés basiques faibles et forme avec les acides des sels cristallisés.

Le *chlorhydrate* de *paramidodibromophénol* se forme en traitant le paradiazodibromophénol par l'étain et l'acide chlorhydrique; on sépare l'étain par l'hydrogène sulfuré; on filtre, on concentre par évaporation et on obtient des tables clinorhombiques de chlorhydrate de paramidodibromophénol. Le paramidodibromophénol est en aiguilles blanches fusibles à 178 degrés.

Le *bromhydrate* de *diazodibromophénol* s'obtient, en traitant le diazodibromophénol par l'acide bromhydrique fumant à une douce chaleur, sous forme d'aiguilles qu'on peut laver à l'éther et sécher dans le vide. Il est décomposable par l'eau ou l'alcool, et donne avec le bromure de platine des cristaux en feuillets rougeâtres du système orthorhombique et decomposables par l'eau.

Le *sulfate* s'obtient comme le bromhydrate, auquel il ressemble en tous points. Chauffé avec de l'eau dont le point d'ébullition a été élevé à 120-125 degrés par l'addition de chlorure de calcium, le paradiazodibromophénol se décompose avec dégagement d'azote en donnant une dibromohydroquinone. Il se dissout à chaud dans le bisulfite de soude avec une coloration jaune intense, et la solution abandonne par refroidissement du *paradiazodibromophénol-sulfonate de soude* qui cristallise en petites aiguilles jaunes très solubles dans l'eau, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, et peu solubles dans l'alcool froid.

Le sel correspondant de baryum est en aiguilles jaune d'or. Le sel d'argent qui cristallise en aiguilles jaunes se prépare en traitant le sel de sodium par l'azotate d'argent.

Au paradiazophénol se rattachent des éthers.

L'*éther méthylique* ou *paradiazoanisol* a été préparé par Salkowski (*Ber.*, 1874, p. 1009). Les sels sont très stables et cristallisent sans altération dans leur solution bouillante. A 140 degrés seulement il y a décomposition et production d'hydroquinone.

L'*éther méthylique* ou *diazophénétol* donne des sels moins stables, qui se décomposent dans l'eau bouillante (Hantsch, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXII, p. 461).

Voy. sur les diazophénols : Griess, *Ann. der Chem. und Pharm*, t. CXIII, p. 201; *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. LVII, 226; C. Böhmer, *Jour. für prakt. Chem.*, t. XXIV, p. 449; *Bull. chim.*, t. XXXVII, p. 258; Girard et Pabst, p. 10.

III

COMPOSÉS DIAZOAMIDÉS

Ces composés ont été déjà partiellement décrits ailleurs et leurs propriétés générales ont été données. Mais il est utile d'ajouter à ce qui a été dit les recherches de Heumann et Œconomidès, de E. Nölting et Binder et de A. Sarauw.

REMARQUES SUR UNE RÉACTION GÉNÉRALE DES DÉRIVÉS DIAZOAMIDÉS

Quand on ajoute la diazoamidobenzine à de la résorcine en fusion, il y a un léger dégagement d'azote. Le produit obtenu est soluble dans les alcalis; précipité par les acides, il est identique avec la *benzine-azorésorcine* :

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^5Az^2.C^{12}H^5O^4,$$
$$\text{At...}\ C^6H^5.Az:Az.C^6H^3(OH)^2,$$

fusible à 160 degrés.

En faisan tréagir le diazoamidoparatoluène et la résorcine, on a de la p-toluène-azo-résorcine fusible à 184 degrés.

Le dérivé diazoamidé de la p-chloraniline et le phénol donnent de la *chlorobenzine-azophénol* :

$$\text{Éq...}\ C^{12}HClAz^2.C^{12}H^5O^2,$$
$$\text{At...}\ C^6H^4 \begin{cases} Cl \\ Az:Az.C^6H^4OH, \end{cases}$$

en aiguilles orangées, fusibles à 151-152 degrés.

Le dérivé diazoamidé de l'acide m-amidobenzoïque chauffé au bain-marie avec du phénol donne de l'*acide azophénolbenzinecarbonique*, fusible à 220 degrés.

Le diazoamidobenzine-p-toluène et le phénol donnent un mélange de deux corps, probablement l'oxyazobenzine et le toluène-azophénol (Heumann et Œconomidès, *Ber.*, t. XX, p. 904; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 554).

RECHERCHES SUR LES DIAZOAMIDES, PAR E. NOLTING ET F. BINOER

Les recherches de E. Nölting et F. Binder (*Bull. chim.*, t. XLIX, p. 74) établissent ce qui suit :

Par action du chlorure de diazobenzol sur la paratoluidine et du chlorure de diazoparatoluène sur l'aniline, on ne put constater aucune différence entre la nature et les proportions des corps obtenus.

Les actions de l'hydrogène naissant, du brome, de l'aniline, du phénol, de l'acide sulfurique, etc., furent également étudiées.

Par action du chlorure de diazo-paratolyle sur la monoéthylamine et du chlorure de diazobenzol sur la monoéthylparatoluidine, il se forme plusieurs produits dont la constitution ressort de leur mode de formation et de leurs produits de décomposition.

Le chlorure de diazobenzol agissant sur la paratoluidine et le chlorure de parabromodiazobenzol agissant sur l'aniline donnent des produits identiques, conformément aux expériences de Griess.

Par action du chlorure de diazo-β-naphtaline sur l'aniline et du chlorure de diazobenzol sur le β-naphtylamine, on a deux produits absolument différents; le premier est un véritable dérivé diazoamidé; le second, un dérivé amido-azo, qui a été considéré par Zincke comme une combinaison hydrazimidée.

Par action du chlorure de diazoparanitrobenzol sur l'aniline on a un dérivé diazoamidé bien caractérisé; tandis que par action du chlorure de diazobenzol sur la paranitranilide le résultat est nul.

ACTION DE L'OXYCHLORURE DE CARBONE SUR LES CORPS DE LA SÉRIE DU DIAZOAMIDOBENZOL

L'action de l'oxychlorure de carbone a été étudiée par A. Sarauw (*Ber.*, t. XIV, p. 2442; *Bull. chim.*, t. XXXVII, p. 319).

Quand on fait passer un courant régulier d'oxychlorure de carbone dans une dissolution benzénique de *diazoamidobenzol*, il se forme un abondant précipité blanc, cristallin, insoluble dans la benzine et la ligroïne, décomposable par l'eau même à froid avec un grand dégagement de gaz; décomposable aussi par l'alcool et l'acide acétique. La benzine à l'ébullition le transforme en une poudre grisâtre, fusible à 101 degrés en se décomposant; cette poudre, desséchée sur l'acide sulfurique, abandonne de l'acide chlorhydrique, mais la teneur en chlore de ce produit est variable, on a trouvé de 18 à 25 pour 100.

En étudiant les produits de décomposition de ce corps par l'eau, on a séparé des corps solubles et des corps insolubles.

Dans la solution aqueuse filtrée, l'ammoniaque détermine la précipitation d'une légère quantité d'une matière jaunâtre qui n'est autre que de l'*amidoazobenzol*. La solution ammoniacale filtrée est acidulée et agitée avec de l'éther : on sépare alors une certaine quantité de *phénol*.

Quant au résidu grisâtre, insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool : dans ce dissolvant, il cristallise sous forme de longues et brillantes aiguilles jaunâtres, dont l'analyse et le point de fusion correspondent exactemen à ceux de la diphénylurée.

Le produit de la réaction de l'oxychlorure de carbone sur le diazoamidobenzol de la *diphénylamidobenzol-urée*, donnerait une sorte de sel avec l'acide chlorhydrique formé lors de la réaction.

La formation de la diphénylurée et du phénol par action de l'eau est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^2(C^{12}H^4Az^2)(C^{12}H^6)(C^{12}H^4Az^2)(C^{12}H^6)Az^2O^2}_{\text{Diphényldiazobenzolurée.}} + 2\,H^2O^2 = C^2(C^{12}H^5Az)(C^{12}H^7Az)O^2$$

$$+ 2C^{12}H^6O^2 + 2\,Az^2,$$

qu'on peut écrire :

$$\underbrace{C^2H^2(C^{12}H^5)(C^{12}H^5)Az^2O^2}_{\text{Diphénylurée.}} + \underbrace{2\,C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}} + 2\,Az^2.$$

Lorsqu'on fait agir le nitrate de diazobenzol sur la paratoluidine, ou le nitrate de diazoparatoluène sur l'aniline, on obtient un *diazoparatoluène-amidobenzol*. Dans les deux cas les produits sont identiques (Griess).

De même, les produits de l'action de l'oxychlorure de carbone sur ce corps, préparé par les deux méthodes différentes, sont absolument identiques. Il se forme une diparacrésyldiazobenzol-urée :

$$C^2O^2 \left\langle \begin{array}{l} Az \left\langle \begin{array}{l} C^{12}H^4.C^2H^3 \\ Az.AzC^{12}H^5 \end{array}\right. \\ Az \left\langle \begin{array}{l} Az.AzC^{12}H^5 \\ C^{12}H^4.C^2H^3, \end{array}\right. \end{array}\right.$$

que l'eau décompose en azote, phénol et paradicrésylurée, qu'on peut écrire : $C^2H^2(C^{14}H^7)(C^{14}H^7)Az^2O^2$, fusible à 256 degrés.

V. Meyer émet une hypothèse pour interpréter l'identité de corps diazoïque qui, comme le diazotoluolamidobenzol et le diazobenzolamidotoluol, devraient être isomériques et non identiques. Il suppose que la formation du diazoamidobenzol et de ses dérivés aurait lieu en deux phases, et qu'il y aurait un produit intermédiaire d'addition qui donnerait naissance au diazoamidobenzol en perdant 1 molécule d'acide chlorhydrique :

$$C^{12}H^4Az^2.HCl + C^{12}H^7Az = C^{12}H^4Az^2.C^{12}H^7Az.HCl,$$

qui par perte de HCl donne $C^{12}H^4Az^2.C^{12}H^7Az$.

En appliquant cette équation au diazotoluolamidobenzol, on doit avoir des produits d'addition identiques :

$$C^{12}H^4Az^2.HCl + C^{14}H^9Az = C^{12}H^5 - \underset{H}{Az} - \underset{Cl}{Az} - \underset{H}{Az} - C^{14}H^7$$

ou

$$C^{14}H^6Az^2.HCl + C^{12}H^7Az = C^{14}H^7 - \underset{H}{Az} - \underset{Cl}{Az} - \underset{H}{Az} - C^{12}H^5.$$

IV

COMBINAISONS DIAZOAMIDÉES MIXTES

DIAZOAMIDOBENZOL.

Éq... $C^{24}H^{11}Az^3 = C^{12}H^4Az^2(C^{12}H^7Az)$.
At... $C^{12}H^{11}Az^3 = C^6H^5.Az:Az.AzH(C^6H^5)$.

SYN. — *Diazoamidobenzine*, *Diazoamidobenzide*, *Diazodiphényldiamine*.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 488.

La formule de constitution donnée ici est celle proposée pour ce corps par Frieswell et Griess (*Bull. chim.*, t. L, p. 181).

PRODUITS DE SUBSTITUTION

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 490.

DIAZOBENZOLDIAMÉTHYLAMINE.

Éq... $C^{16}H^{11}Az^3$.
At... $C^6H^5.Az:Az.Az(CH^3)^2$.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1386.

DIAZOBENZOLÉTHYLAMINE.

Éq... $C^{16}H^{11}Az^3$.
At... $C^6H^5.Az:Az.AzH(C^2H^5)$.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1387.

MÉTA-AMIDODIAZOBENZOLIMIDE.

Éq... $C^{12}H^6Az^4$.

At... $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} AzH^2 \\ Az \left\langle \begin{array}{l} Az \\ \| \\ Az. \end{array} \right. \end{array} \right.$

Formation. — On traite l'acide m-phénylène-oxamique de Klusemann par l'acide nitreux. On a :

$$At...\ C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} AzH.CO.CO.OH \\ Az:Az.Cl, \end{array} \right.$$

dont le perbromure traité par l'ammoniaque donne l'acide :

$$At...\ C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} AzH.CO.CO.OH \\ Az \left\langle \begin{array}{l} Az \\ \| \\ Az \end{array} \right. \end{array} \right.$$

qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles blanches.

Par ébullition avec la potasse concentrée, cet acide donne l'amidodiazobenzolimide.

Propriétés. — Le m-amidodiazobenzolimide est un corps liquide, à odeur d'essence d'amandes amères et décomposable par la chaleur avec vive explosion. Il est volatil avec la vapeur d'eau; combiné à 1 molécule d'acide chlorhydrique, il donne un *chlorhydrate* qui cristallise dans l'eau bouillante en lamelles rhombiques.

MÉTA-AMIDOHYDRODIAZOBENZOL.

$$At...\ C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} AzH^2 \\ AzH.AzH^2. \end{array} \right.$$

SYN. — *Amidophénylhydrazine.*

Par action du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique sur une solution aqueuse de :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} AzH.CO.CO^2H \\ Az:AzCl, \end{array} \right.$$

on a :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} AzH.CO.CO^2H \\ AzH.AzH^2, \end{array} \right.$$

qu'on soumet à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique.

On évapore à sec, et on reprend par l'eau; on ajoute de la potasse caustique et la base se sépare.

Propriétés. — Huile brune, incristallisable et non distillable; elle donne avec les acides minéraux des sels bien cristallisés (P. Griess, *Ber.*, t. XVIII, p. 960; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 84).

H. Goldschmidt et J. Holm (*Ber.*, t. XXI, p. 1016; *Bull. chim.*, t. L, p. 185) ont examiné, au point de vue général, la question des diazoamidés, et Lawson la manière dont se comportent les diazoïques avec la β-naphtylamine.

COMPOSÉS DIAZOIQUES ET β-NAPHTYLAMINE

BENZOLDIAZO-β-NAPHTYLAMINE.

At... $C^{40}H^7AzHAz = Az - C^6H^5$.

Préparation. — On dissout 20 grammes de sulfate de diazobenzol dans 50 grammes d'eau, on ajoute égal volume d'alcool et 14 grammes de β-naphtylamine en solution alcoolique. La benzoldiazo-β-naphtylamine se sépare à l'état cristallin. Elle est purifiée par dissolution dans l'alcool et cristallisation.

Propriétés. — Tables rhomboédriques d'un rouge intense, fusibles à 102-104 degrés.

La potasse alcoolique est sans action sur cette substance, même à l'ébullition; les acides minéraux la dissolvent avec coloration rouge foncé, ce qui fait supposer la formation de sels.

A chaud, l'acide sulfurique à 20 pour 100 en dégage de l'azote, avec production de phénol et de β-naphtylamine.

Le *dérivé acétylé* est en aiguilles rouges, fusibles à 152-153 degrés.

Le *dérivé benzoylé* fond à 162-163 degrés; par réduction on a une base $C^{20}H^6(AzH^2)^2$, fusible à 94 degrés (A. Lawson, *Bull. chim.*, t. XLV, p. 622).

V

COMPOSÉS POLYAZOIQUES

Dans les généralités, il a été parlé des composés tri- et tétra-azoïques. Dans le présent chapitre, nous avons parlé de l'*oxybiazobenzol*, du *trioxyazobenzol;* un certain nombre de ces corps ont été décrits dans l'*Encyclopédie chimique*, soit parmi les alcalis artificiels, soit dans le fascicule traitant des applications de la chimie organique, t. X, 6e partie, 2e cahier.

Dans l'article Amides, à propos des généralités sur les azoïques, il a été également parlé du tri- et des tétrazoïques.

Il peut paraître bon cependant, tout en renvoyant ailleurs pour l'ensemble

de la question, de décrire ici, comme cas particuliers, un nombre très limité de ces composés.

Ces quelques descriptions, répondant à quelques cas spéciaux, peuvent avoir l'avantage de préciser quelques faits particuliers dans l'étude d'une question aussi complexe. On trouvera donc la description de certains composés polyazoïques dans le tome VIII, parmi les bases artificielles, et dans le tome X, 6e partie, 2e cahier. Le lecteur pourra consulter ces deux volumes.

DÉRIVÉS DE LA BENZINE

MÉTA-AMIDOTRIAZOBENZINE.

Éq... $C^{12}H^4(AzH^2.Az^3)$.

At... $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} AzH^2 \\ Az \left\langle \begin{array}{l} Az \\ \| \\ Az. \end{array} \right. \end{array} \right.$

SYN. — *Méta-amidobiazobenzolimide.*

Formation. — On traite l'acide métaphénylène-oxamique de Klusemann (*Bull. chim.*, t. XXIII, p. 511) par l'acide nitreux. On a un dérivé azoïque dont le perbromure, traité par l'ammoniaque, fournit un acide qui, soumis à l'ébullition avec la potasse concentrée, se scinde en acide oxalique et en méta-amidodiazobenzolimide. Ce dernier corps est entraîné par un courant de vapeur d'eau.

Propriétés. — Corps liquide, à odeur d'essence d'amandes amères, et se décomposant avec explosion quand on le chauffe. Il se combine à 1 molécule d'acide chlorhydrique et le chlorhydrate formé cristallise dans l'eau bouillante en lamelles rhombiques (P. Griess, *Ber.*, t. XVIII, p. 960; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 85).

PARA-AMIDOTRIAZOBENZINE.

Éq... $C^{12}H^4(AzH^2.Az^3)$.

At... $C^6H^8 \left\langle \begin{array}{l} AzH^2_{(1)} \\ Az - Az_{(4)} \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad Az. \end{array} \right.$

Formation. — Il se prépare comme son isomère méta.

Propriétés. — Feuillets blancs, se colorant à la lumière, fusibles à 65 degrés et donnant des sels.

Le *perbromure de diazotriazobenzine* dans l'ammoniaque aqueuse se transforme en *p-hexazobenzine :*

$$\text{At...}\ C^6H^3\begin{cases} Az - Az_{(1)} \\ Az - Az_{(4)} \end{cases}$$
(avec un Az relié en haut aux deux premiers Az et un Az relié en bas aux deux derniers)

d'après l'équation :

$$\text{At...}\ C^6H^4\begin{cases} Az : Az.Br^3 \\ Az^3 \end{cases} + 4AzH^3 = C^6H^4\begin{cases} Az^3 \\ Az^3 \end{cases} + 4AzH^4Br.$$

L'acide *m-diazotriazobenzoïque* ne paraît pas exister à l'état libre. En dissolvant son perbromure dans l'ammoniaque aqueuse, il se transforme en acide hexazobenzoïque :

$$\text{Éq...}\ C^{14}H^4Az^6O^4,$$
$$\text{At...}\ C^6H^3\begin{cases} COOH_{(1)} \\ Az^3 \\ Az^3{}_{(5)} \end{cases}$$

doué de propriétés explosives moindres que l'hexazobenzine (P. Griess, *Ber.*, t. XXI, p. 1559; *Bull. chim.*, t. L, p. 415).

ACIDE TRIAZOBENZOLSULFONIQUE ET ACIDES SEMBLABLES.

Quand on fait réagir une dissolution de 1 partie de phénylhydrazine sur 1 partie d'acide p-diazobenzolsulfonique broyé avec de l'eau, on a :

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^5Az^3O^6 + C^{12}H^8Az^2 + H^2O^2.$$
$$\text{At...}\ C^6H^4\begin{cases} SO^3H \\ Az - Az \end{cases} + C^6H^5.AzH.AzH^2 + H^2O.$$
(les deux Az reliés à un Az en dessous)

En même temps on constate l'odeur de triazobenzine, et formation d'aniline et d'acide sulfanilique.

Les alcalis décomposent la combinaison obtenue en phénylhydrazine et en un acide triazoïque dont le sel de baryum

$$\left(C^{12}H^4\begin{cases} S^2O^6 \\ Az^3 \end{cases}\right)^2Ba^2 + 2H^2O^2$$

cristallise dans l'eau en feuillets blancs.

L'*acide* libre,

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^5Az^3S^2O^6,$$
$$\text{At...}\ C^6H^4\begin{cases} SO^3H \\ Az - Az \end{cases}$$
(les deux Az reliés à un Az en dessous) Az,

est en aiguilles déliquescentes, solubles dans l'alcool. Les acides minéraux décomposent cet acide.

L'*acide triazonaphtolsulfonique*,

$$\text{Éq... } C^{20}H^7Az^3S^2O^6,$$

$$\text{At... } C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix} SO^3H \\ Az - Az \\ \quad\diagdown\!\!\diagup\!\!\!/ \\ \quad Az, \end{matrix}\right.$$

donne un *sel de baryte* anhydre (P. Griess, *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 411).

TÉTRAZONES.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1433.

Remarquons les deux composés tétrazoïques suivants :

DÉRIVÉ TÉTRAZOÏQUE DU STILBÈNE.

$$\text{Éq... } C^{14}H^5Az^2Cl.C^{14}H^5Az^2Cl^2$$

$$\text{At... } \left\{\begin{matrix} C^6H^4Az : AzCl \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ C^6H^4Az : AzCl. \end{matrix}\right.$$

Formation. — Avec l'orthodinitrostilbène, on peut obtenir, par action à chaud d'un mélange d'éther et d'acide chlorhydrique, de l'orthodiamidostilbène.

La solution chlorhydrique de ce dernier corps fournit, avec le nitrite de soude, un *dérivé tétrazoïque* $(C^{14}H^5Az^2Cl)^2$.

Propriétés. — Ce tétrazoïque réagit facilement avec le phénol, les amines aromatiques et leurs dérivés sulfonés pour former des matières colorantes azoïques de teintes diverses (C. A. Bischoff, *Ber.*, t. XXI, p. 2078; *Bull. chim.*, t. L, p. 567).

NITRILE TÉTRAZOÏQUE DÉRIVANT DE LA DICYANOPHÉNYLHYDRAZINE.

$$\text{Éq... } C^{16}H^5Az^5.$$

$$\text{At... } C^8H^5Az^5 = \begin{matrix} C^6H^5.Az.Az \\ \quad | \quad \| \\ AzC.C \quad Az \\ \quad\diagdown\!\!\diagup \\ \quad Az. \end{matrix}$$

Formation. — La dicyanophénylhydrazine traitée par l'azotite de soude et

l'acide sulfurique donne un composé cristallisable répondant à la formule $C^{16}H^{5}Az^{5}$.

Propriétés. — Ce corps cristallise en aiguilles très longues, fusibles à 55°,5-56 degrés, facilement solubles dans l'éther et dans l'alcool, et peu solubles dans l'eau.

D'après la formule atomique de constitution, ce corps serait le nitrile des phényltétrazol, si l'on représente le tétrazol par :

```
HAz — Az
 |     ||
 HC    Az
   \\ /
    Az.
```

Ce nitrile, avec la potasse, donne l'acide de formule atomique :

```
C6H5    — Az — Az
           |    ||
HO.CO — C       Az
           \   /
            Az.
```

Cet acide cristallise, avec 1 molécule d'eau, en aiguilles incolores, fusibles à 137-138 degrés.

L'*éther méthylique* fond à 116 degrés.

L'*éther éthylique* fond à 73°,5-74 degrés.

L'*amide*, éq. $C^{12}H^{5}C^{2}Az^{4}C^{2}O^{2}AzH^{2}$, formé par action de l'eau oxygénée sur le nitrile, est en petits cristaux incolores, fusibles à 167,°5-168,°5.

L'*acide* libre, à 150-160 degrés, donne du gaz carbonique et du phényltétrazol :

```
C6H5 — Az — Az
        |    ||
        CH   Az
         \\ /
          Az
```

(Clève, *Bull. chim.*, t. XLV, p. 187).

III

COMPOSÉS SE RATTACHANT AUX AZOIQUES.

En plus des composés rentrant dans les subdivisions précédentes, il en existe d'autres dont les relations avec les azoïques sont manifestes, soit qu'on considère leurs formules probables de constitution, soit qu'on s'en rapporte à leurs modes de formation et à leurs réactions les plus importantes.

Il suffira d'indiquer les différents groupes dans lesquels ces composés se

classent, et de décrire quelques-uns d'entre eux. Une description complète conduirait trop loin et nous écarterait du cadre théorique dans lequel nous devons rester.

COMPOSÉS AZIMIDÉS

La constitution des composés azimidés a été étudiée par E. Nölting et A. Abt (voy. *Ber.*, t. XX, p. 2999, et *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 507).

Plusieurs de ces composés ont été préparés et décrits par Th. Zincke et Th. Lawson (*Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXL, p. 110 à 133; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 871).

L'étude de l'azimidotoluène et de ses dérivés les plus simples donnera quelques notions sur cette série de composés.

AZIMIDOTOLUÈNE.

Éq... $C^{14}H^6Az^2.AzH$.

At... $C^6H^3(CH^3)\left\langle \begin{matrix} Az \\ | \\ Az \end{matrix} \right\rangle AzH$.

Préparation. — On fait réagir à chaud le nitrite d'amyle et l'o-crésyle-diamine; quand la réaction est calmée, on évapore au bain-marie, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique dilué, on filtre, on alcalinise par le bicarbonate de soude ou de potasse, et on épuise par l'éther; ou encore on traite l'acétyl-o-crésylène-diamine en solution chlorhydrique par le nitrite de soude; l'acétylazimidotoluène obtenu est traité par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, et on termine avec le bicarbonate de potasse en épuisant par l'éther.

Propriétés. — Masse cristalline fusible à 83-84 degrés; bouillant à 210-212 degrés. Sous la pression de 12 millimètres, ce corps présente à la fois les propriétés d'un acide faible et d'une base faible.

Dérivés métalliques.

Dans ces dérivés, 1 équivalent de métal remplace 1 H.

Dérivé sodique. — Il est peu soluble dans l'eau.

Dérivé mercurique. — Il cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles, fusibles à 234-235 degrés.

Dérivé argentique. — Précipité volumineux, blanc, obtenu par double décomposition.

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ.

Éq... $C^{14}H^6.C^4H^3O^2.Az^3$.

Il existe sous deux modifications isomériques qui se produisent simultanément soit par action de l'acide nitreux sur l'acétyl-o-crésylène-diamine, soit par action du chlorure d'acétyle sur l'azimidotoluène ou son dérivé argentique.

La modification α cristallise dans l'eau bouillante, l'alcool ou l'acide acétique, en aiguilles fusibles à 132 degrés, ou à 130°,5 (Bössneck).

La modification β est également en longues aiguilles fusibles à 93-94 degrés (Zincke et Lawson, *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 872).

AZINES

Les azines sont les isomères d'acides diazoïques. La qualification azine a été donnée à ces corps par Th. Curtius (*Ber.*, t. XVIII, p. 1302; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 902).

Quand on chauffe à 120-130 degrés les éthers de l'acide diazoacétique, par exemple, il se dégage une quantité d'azote correspondant à l'équation suivante :

$$4C^4HRAz^2O^4 = C^{16}H^4Az^2O^{16}R^4 + 3Az^2.$$

Les nouveaux éthers ainsi obtenus sont incristallisables; l'eau de baryte les saponifie à l'ébullition, et il se forme un sel de baryte peu soluble d'un acide présentant la formule de l'acide diazosuccinique. Curtius qualifie cet acide, acide azine-succinique. Il attribue la formule atomique de constitution suivante à cet acide β-azine-succinique :

$$\begin{matrix} COOH.CH \\ COOH.CH \end{matrix} \Big> Az - Az \Big< \begin{matrix} CH.COOH \\ CH.COOH. \end{matrix}$$

Il différerait du dérivé α en ce que les deux atomes d'azote sont reliés non à deux, mais à quatre atomes de carbone.

Pour l'acide diazo-succinique, voy. *Bull. chim.*, t. XLV, p. 902-903.

Les matières colorantes azoïques, produites au moyen des bases secondaires dérivées de la β-naphtylamine sont facilement décomposées à l'ébullition avec les acides étendus. Le liquide jaunâtre résultant renferme l'amine, qui a servi à la formation de la couleur azoïque, sous forme de combinaison diazoïque, et une azine correspondant à la base secondaire employée (O. N. Witt, *Ber.*, t. XX, p. 571; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 975).

La matière colorante formée par action de l'acide diazobenzolsulfonique sur la phényl-β-naphtylamine se décompose quantitativement en acide sulfanilique et naphtophénazine.

La *naphtophénazine* est en cristaux couleur citron, fusibles à 142°,5, et

sublimables vers 200 degrés en longues aiguilles (Witt). Elle forme, avec les acides, des sels décomposables plus ou moins rapidement sous l'influence de l'eau.

Witt a préparé des tolunaphtazines isomères (*Ber.*, t. XX, p. 577; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 976).

L'un de ces corps, dérivant de la paratolylnaphthylamine fusible à 104 degrés, cristallise en feuillets jaune-citron, fusibles à 169 degrés. La formule est :

Éq... $C^8H^8Az^2O^8$.
At... $C^4H^8Az^2O^4$.

EURHODINES

Éq... $C^{34}H^{13}Az^3$.
At... $C^{17}H^{13}Az^3$.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 1554.

KÉTINES

Voy. ce qui a été dit de la kétine dans le fascicule des *Alcalis artificiels*, p. 1211. Cette question a été étudiée par Œconomidès (*Ber.*, t. XIX, p. 2524; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 573).

A ce qui a été dit ajoutons ce qui suit :

L'isochloracétophénone soumis à l'action de l'ammoniaque donne de l'isoindol, corps analogue aux kétines.

L'isonitroacétophénone de Claisen, at. $C^6H^5.CO.CH : Az.OH$, soumis à l'action de l'hydrogène naissant, donne de l'isoamidoacétophénone :

At... $C^6H^5.CO.CH^2.AzH^2$.

Cette base est sans doute identique avec l'iso-indol.

La dénomination de kétine est donnée aux dérivés de l'acétone. Le terme le plus simple de la série a pour formule, at. :

```
CH³╲      Az
     C  ╱ | ╲ CH
     ‖    |   ‖
    CH ╲  | ╱ CH
          Az     ╲CH³.
```

C'est le produit diméthylé d'une base hypothétique :

Éq... $C^8H^4Az^2$

```
          Az
     CH ╱ | ╲ CH
At...‖    |   ‖
     CH ╲ | ╱ CH
          Az
```

(E. Braun et V. Meyer, *Ber.*, t. XXI, p. 19; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 1038).

DÉRIVÉS DU PYRROL

Le PYRROL,

Éq... C^8H^5Az,
At... C^4H^5Az,

a été considéré comme une base imidée, et a été écrit :

$$\text{At...}\ C^4H^5Az = \begin{matrix} CH:CH \\ CH:CH \end{matrix} \Big> AzH.$$

Certains azoïques se rattachent au pyrrol.

PYRROLAZOBENZOL.

Éq... $C^{20}H^9Az^3 = C^8H^4Az.C^{12}H^5Az^2$.
At... $C^4AzH^4.Az:Az.C^6H^5$.

Préparation. — Pour préparer le pyrrolazobenzol, à une solution alcoolique de pyrrol, on ajoute de l'acétate de soude; puis, la quantité théorique de chlorure de diazobenzol, en opérant à zéro. La solution se colore en jaune et laisse, par addition de morceaux de glace, déposer des aiguilles jaunes, qu'on purifie par quelques cristallisations dans l'alcool faible.

Propriétés. — Le pyrrolazobenzol cristallise en aiguilles jaunes, qui fondent à 62 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et le pétrole léger. Il est également soluble sans altération dans les acides.
Le *chloroplatinate* cristallise en petites aiguilles rougeâtres.

PYRROLDISAZODIBENZOL.

Éq... $C^8H^3Az(C^{12}H^5Az^2)^2$.
At... $C^4AzH^3(Az:Az.C^6H^5)^2$.

Le nom donné à ce composé demande à être défini et précisé. Disons donc ce qu'il faut entendre par combinaisons disazoïques et disazobenzines.

COMBINAISONS DISAZOIQUES.

R. Nietzki et Diesterweg admettent que les combinaisons diazoïques de la série de la benzine dérivent de trois composés isomères de la formule atomique,

$$C^6H^5Az:AzC^6H^4Az:AzC^6H^5.$$

Ce corps est nommé *disazobenzine*. La formule en équivalents est $C^{36}H^{14}Az^4$.

Les composés disazoïques qu'on obtient au moyen de l'amidoazobenzine, doivent dériver d'une disazobenzine dans laquelle deux groupes azoïques sont en position para.

Ces chimistes ont cherché à isoler cette disazobenzine de l'amidodisazobenzine de Caro et Schraube, et en ont obtenu une très faible quantité.

Le *dérivé acétylé* ou *acétylamidodisazobenzine :*

Éq... $C^{36}H^{14}Az^5.C^4H^3O^2$,
At... $C^6H^5Az^2C^6H^4Az^2C^6H^4AzH.C^2H^3O$,

est en feuillets fusibles à 220 degrés, et fournit l'*amidodisazobenzine :*

Éq... $C^{36}H^{15}Az^5$,
At... $C^6H^5Az^2C^6H^4AzC^6H^4AzH^2$,

par action de la potasse alcoolique.

Elle est en lamelles jaunes, fusibles à 170 degrés.

On arrive à un meilleur résultat dans la préparation de la naphtaline-disazobenzine.

L'*amidonaphtaline-disazobenzine* est en feuillets vert-cantharide, fusibles à 170 degrés.

La *naphtaline-disazobenzine*, retirée de ce composé, est en feuillets fusibles à 143 degrés (*Ber.*, t. XXI, p. 2143; *Bull. chim.*, t. L, p. 575).

Revenons maintenant au pyrroldisazobenzol.

Formation du pyrroldisazobenzol. — Ce composé se produit quand on fait réagir une solution alcoolique de pyrrol, en présence d'alcali caustique ou carbonaté, sur le chlorure de diazobenzol.

Propriétés. — Ce corps est obtenu en cristaux au moyen de l'alcool bouillant. Il fond à 131 degrés et se sublime à plus haute température.

Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est bleue; dans l'acide chlorhydrique, elle est jaune rougeâtre.

Ses solutions alcooliques par addition de potasse ou de soude deviennent rouge-fuchsine.

MÉTHYLPYRROLDISAZODIBENZOL.

Éq... $C^{10}H^5Az(C^{12}H^5Az^2)^2$.
At... $C^4Az.CH^3.H^2(Az:Az.C^6H^5)^2$.

Formation. — Le composé précédent et l'iodure de méthyle donnent en réagissant l'un sur l'autre le méthylpyrroldisazobenzol.

Propriétés. — Corps en lamelles rouges, fusibles à 196 degrés.

PYRROLAZO-P-TOLUÈNE.

Éq... $C^8H^4Az.Az^2C^{14}H^7$.
At... $C^4AzH^4.Az : Az_{(1)}.C^6H^4.CH^3_{(4)}$.

Préparation. — Il se prépare comme le pyrrolazobenzol, mais en partant du chlorure de p-diazotoluène.

Propriétés. — Le pyrrolazotoluène cristallise en longues aiguilles jaune clair, fusibles à 82 degrés.

ÉTHYLPYRROLAZO-P-TOLUÈNE.

Prismes rouges, fusibles à 62 degrés.
Le *chloroplatinate* est en aiguilles rouge-brique.

PYRROLDISAZO-DI-P-TOLUÈNE.

Éq... $C^8AzH^3(C^{14}H^7Az^2)^2$.
At... $C^4AzH^3(Az^2C^6H^4.CH^3)^2$.

Prismes rougeâtres, solubles en bleu dans l'acide sulfurique concentré. Il est fusible à 179 degrés.

ÉTHYL-PYRROLDISAZO-DI-P-TOLUÈNE.

Éq... $C^{12}AzH^7(C^{14}H^7Az^2)^2$.
At... $C^4Az.C^2H^5.H^2(Az^2.C^6H^4.CH^3)^2$.

Pour le préparer, on fait réagir l'iodure d'éthyle sur le composé précédent.
C'est un corps cristallisant en aiguilles bleu d'acier, fusibles à 180 degrés.

PYRROLAZO-α-NAPHTALINE.

At... $C^4AzH^4.Az^2.C^{10}H^7$.

Lamelles rouges, fusibles à 103 degrés, solubles dans l'alcool.

PYRROLDISAZO-DI-α-NAPHTALINE.

Éq... $C^8AzH^3(Az^2C^{20}H^7)^2$.
At... $C^4AzH^3(Az^2C^{10}H^7)^2$.

Belles aiguilles brillantes, à éclat de cantharides, solubles en bleu dans l'acide sulfurique concentré.

PYRROLAZO-β-NAPHTALINE.

Lamelles, fusibles à 101 degrés.

PYRROLDISAZOBENZOL-DI-β-NAPHTALINE.

Lamelles brillantes, bronzées, fusibles à 228 degrés.

PYRROLDISAZOBENZOL-β-NAPHTALINE.

$$\text{At}\ldots\ C^4AzH^3 \left\langle \begin{array}{l} Az:Az.C^6H^5 \\ Az:Az.C^{10}H^7. \end{array} \right.$$

Lamelles rouge-brique, fusibles à 151 degrés. Ce corps se forme : 1° par action de la diazo-β-naphtaline, en présence de soude, sur une solution alcoolique de pyrrolazobenzol ; 2° ou encore, par action de la pyrrolazonaphtaline dans les mêmes conditions sur le chlorure de diazobenzol.

PHÉNYLPYRROLAZOBENZOL.

$$\text{Éq}\ldots\ C^8Az(C^{12}H^5)H^3.Az^2C^{12}H^5.$$
$$\text{At}\ldots\ C^4Az(C^6H^5)H^3.Az:Az.C^6H^5.$$

Aiguilles rougeâtres, à reflets bleus, fusibles à 171 degrés, solubles dans l'alcool, solubles en rouge violacé dans l'acide sulfurique concentré.

PYRROLAZO-P-DIMÉTHYLAMIDOBENZOL.

Lamelles fusibles à 159 degrés, présentant les propriétés d'une base et paraissant donner deux séries de sels.

ÉTHYLPYRROLAZO-β-NAPHTALINE.

Lamelles rouges, fusibles à 74 degrés.
Le *chloroplatinate* forme des aiguilles rouge-Bordeaux.

αα-DIMÉTHYLPYRROL ET CHLORURE DE DIAZOBENZOL.

Ces deux corps en solution alcoolique, en présence d'acétate de soude, donnent un composé basique soluble dans les acides dilués, l'éther, l'alcool et cristallisant en aiguilles fusibles à 124 degrés.

Le *chloroplatinate* est en prismes rougeâtres, peu solubles dans l'eau (O. Fischer et Ed. Hepp, *Ber.*, t. XIX, p. 2251-2260; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 641).

MATIÈRES COLORANTES DU DIPHÉNYLE

Voy. *Acide amidodiphénylsulfonique* et *Couleurs azoïques du diphényle*, par E. Carnelley et J. Schleselmann, *Chem. Soc.*, t. XLIX, p. 330; *Bull. chim.*, t. L, p. 189.

SULFAZIDES

Les composés qualifiés par E. Fischer du nom de sulfazides, prennent naissance dans l'action : 1° de l'acide sulfurique sur les combinaisons diazoïques ; 2° d'un chlorure d'acide sulfoné sur une hydrazine ; 3° d'un acide sulfinique sur le chlorhydrate d'une hydrazine ; 4° dans la réduction d'un acide diazosulfoné par la poudre de zinc et l'acide acétique ; 5° en traitant les amines aromatiques, en dissolution dans l'alcool chargé d'acide sulfureux, par l'acide nitreux.

MODE GÉNÉRAL DE PRÉPARATION DES SULFAZIDES

D'une façon générale, on forme les sulfazides en faisant dissoudre la base aromatique dans l'alcool à 95 degrés saturé d'acide sulfureux et on dirige dans le mélange de l'acide nitreux, ou bien on y ajoute une solution concentrée de nitrite de soude.

Propriété caractéristique des sulfazides. — Les sulfazides présentent une propriété générale : on a remarqué qu'ils se transformaient par ébullition avec la potasse en acides sulfiniques.

Les principaux sulfazides sont les suivants :

PHÉNYLBENZINESULFAZIDE.

Éq... $C^{24}H^{12}Az^{2}S^{2}O^{4}$.
At... $C^{12}H^{12}Az^{2}SO^{2} = C^{6}H^{5}.AzH.AzH.SO^{2}.C^{6}H^{5}$.

Préparation. — On dissout 10 grammes d'aniline dans un grand excès d'alcool, chargé d'acide sulfureux, on refroidit au-dessous de zéro, et on ajoute très lentement une solution concentrée de nitrite de potasse. Pour 1 molécule d'aniline, on emploie 2 molécules de nitrite, et l'acide sulfureux doit être en grand excès par rapport au nitrite. Au bout de vingt-quatre heures, le mélange étant resté froid, on ajoute de l'eau pour précipiter; on épuise le produit par un peu de chloroforme qui dissout les résines, et un traitement à l'acide chlorhydrique étendu enlève l'excès de base qui n'a point pris part aux réactions.

Propriétés. — Corps fusible à 148-150 degrés (Limpricht), à 145-147 degrés (Fischer, Konigs et Escales).

On le transforme en acide sulfinique, en le chauffant dans un ballon avec de l'eau de baryte ; de la benzine se dégage et passe avec la vapeur d'eau ; dans le ballon reste le sulfinate de baryte (H. Limpricht).

M-NITROPHÉNYLNITROBENZINESULFAZIDE.

Pour le préparer, on part de la métanitraniline (H. Limpricht, *Ber.*, t. XX, p. 1238 ; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 401 et 556).

Propriétés. — Poudre jaune clair, fusible à 160-162 degrés. Chauffé avec les solutions alcalines, ce corps dégage de l'azote et on constate l'odeur de nitrobenzine. Il réduit lentement la liqueur cupro-potassique et les solutions d'argent.

ACIDE MÉTANITROBENZINESULFINIQUE.

Corps fusible à 95 degrés, oxydable à l'air en donnant de l'acide sulfonique.

Son *sel de baryte* est en prismes jaunâtres très solubles dans l'eau.

Le *sel de potasse* a les mêmes propriétés.

Le *sel d'argent* est peu soluble dans l'eau froide, et cristallise en longues aiguilles soyeuses.

P-NITROPHÉNYLBENZINESULFAZIDE.

Corps fusible à 160 degrés. Son *acide sulfinique* fond à 120 degrés.

Son *sel de baryte* renferme 1 molécule d'eau pour la formule atomique.

O-NITROPHÉNYLBENZINESULFAZIDE.

Prismes microscopiques, fusibles avec décomposition à 150 degrés.

O-TOLUYLTOLUÈNE-SULFAZIDE.

Aiguilles blanches et soyeuses, fusibles à 140-142 degrés.

Le *sel de baryte de l'acide sulfinique* est très soluble et fusible à 80 degrés

P-TOLYLTOLUÈNE-SULFAZIDE.

Petites aiguilles, fusibles à 140 degrés.

NITROTOLYL-NITROTOLUÈNE-SULFAZIDE.

Corps obtenu en partant de la p-nitro-orthotoluidine. Il est en petits prismes fusibles à 140-142 degrés.

ORTHO-CRÉSYLTOLUÈNE-SULFAZIDE.

Éq... $C^{28}H^{16}Az^2S^2O^4$.
At... $C^{14}H^{16}Az^2SO^2$.

Aiguilles blanches, fusibles avec décomposition à 140-142 degrés.

P-CRÉSYLTOLUÈNE-SULFAZIDE.

Aiguilles fusibles à 140 degrés.

NITROCRÉSYLÈNE-NITROTOLUÈNE-SULFAZIDE.

Éq... $C^{28}H^{14}(AzO^4)^2Az^2S^2O^4$.
At... $C^{14}H^{14}(AzO^2)^2Az^2SO^2$.

Il est préparé avec la p-nitro-orthotoluidine, fusible à 107 degrés. Il cristallise en prismes jaune clair, fusibles avec décomposition à 140-142 degrés (H. Limpricht).

CHAPITRE XIII

MATIÈRES ALBUMINOIDES

HISTORIQUE

Les matières albuminoïdes sont connues depuis longtemps des chimistes.

Beccaria a isolé le gluten des graines de céréales, il y a environ un siècle. Taddeï a isolé plus tard de ce gluten, deux principes, l'un insoluble dans l'alcool : la fibrine végétale; l'autre soluble dans ce dissolvant : la glutine.

Scheele, Fourcroy, Einhof ont remarqué la coagulation par la chaleur des extraits des plantes faits à froid.

Braconnot fit, le premier, une étude sérieuse sur la caséine végétale ou légumine.

Mulder, Scherer, Jones, Cahours et Dumas, Boussingault, etc., ont fait une étude beaucoup plus sérieuse des substances albuminoïdes au point de vue de leurs préparations, de leurs propriétés et en ont déterminé la composition élémentaire.

Liebig s'est efforcé de montrer l'identité de ces matières en s'appuyant surtout sur les résultats de l'analyse élémentaire; ses idées rencontrèrent beaucoup de contradicteurs.

Heynsius admit que les différentes variétés de matières albuminoïdes observées, ont pour origine l'action modifiante des alcalis et des acides, action variable avec la concentration de ces réactifs et des solutions albuminoïdes sur lesquelles on les fait réagir.

Depuis, un nombre très grand de chimistes se sont efforcés de jeter quelque lumière sur cette partie ardue de la chimie organique; mais, dans la plupart des cas, ils ne sont parvenus qu'à augmenter la confusion déjà grande.

Les matières albuminoïdes renferment toutes du soufre parmi leurs éléments.

Elles sont toutes amorphes et répandent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur une odeur dite de corne brûlée.

Les trois matières protéiques bien caractérisées sont : l'albumine, la fibrine et la caséine; les autres substances sont considérées trop généralement comme des substances définies. Il est probable qu'une étude plus attentive les fera considérer dans l'avenir comme des mélanges de différents principes ou comme des substances impures.

Les matières albuminoïdes se dissolvent dans l'acide chlorhydrique, en pro-

duisant une belle coloration bleue, lorsque cette dissolution s'opère au contact de l'air; lorsque au contraire elle a lieu dans le vide, la liqueur reste jaune.

Le réactif de Millon, obtenu en dissolvant du mercure dans un excès d'acide nitrique, communique aux albuminoïdes et à leurs dissolutions, même très étendues, une coloration rouge intense.

Ce réactif accuse l'albumine dans une solution aqueuse n'en renfermant qu'un millionième.

La potasse dissout les albuminoïdes; lorsqu'on maintient cette dissolution à l'ébullition, elle donne une liqueur d'où les acides dégagent de l'hydrogène sulfuré.

Les agents d'oxydation dédoublent toutes les matières albuminoïdes en deux séries de corps dérivés les uns de la série grasse, les autres de la série aromatique.

Les albumines abandonnées au contact de l'air se putréfient très rapidement, c'est même un caractère propre à ces composés. Ils sont également susceptibles d'être transformés par une variété de substances que nous étudierons plus loin sous le nom de ferments solubles.

Quant à la composition des matières albuminoïdes, elle est très complexe; la composition centésimale semble être la même pour toutes. Ces corps n'étant point cristallisés, renfermant toujours une proportion assez variable de substances minérales, les différences faibles révélées par l'analyse élémentaire ne sont point suffisantes pour faire admettre que ces substances ont une composition différente.

De plus, certaines transformations des albuminoïdes se font sans qu'il y ait variation dans la composition. Ainsi, la fibrine ou la caséine coagulées se dissolvent soit dans l'eau acidulée ou dans l'eau alcalinisée de façon à donner un liquide présentant tous les caractères du blanc d'œuf, et on pourrait citer encore d'autres nombreux exemples.

Les matières albuminoïdes semblent donc posséder même composition et même constitution; elles ne diffèrent peut-être entre elles que par leur état physique ou la nature et la proportion des substances minérales avec lesquelles elles sont combinées.

Un seul principe, doué de propriétés faiblement acides, serait donc la partie principale des albuminoïdes.

« Si l'on conserve à ce principe le nom d'albumine, on peut dire que le blanc d'œuf et le sérum, solubles et coagulables par la chaleur, sont formés de bialbuminate de soude; que la caséine du lait, soluble et incoagulable par la chaleur, représente l'albuminate neutre de potasse et que la fibrine est l'albumine insoluble et coagulée plus ou moins mélangée de phosphates terreux. Voilà, à mon sens, disait Gerhardt, comment on peut définir les trois matières albuminoïdes. »

M. Béchamp combat l'opinion de Gerhardt; pour lui, toutes les substances albuminoïdes constituent des espèces distinctes, elles sont caractérisées par leur pouvoir rotatoire d'abord, puis par l'analyse élémentaire.

Le blanc d'œuf contient, d'après M. Béchamp, deux autres albumines que

celles isolées par Wurtz; l'une des deux est une *zymose* capable de transformer l'amidon en amidon soluble.

Le pouvoir rotatoire de cette zymose est très élevé et elle reste soluble dans l'eau après avoir été précipitée par l'alcool :

Albumine soluble de Wurtz....	$[\alpha]j = -33°,1$	dans l'eau.
— —	$[\alpha]j = -32°,7$	dans l'eau avec ac. acétique.
— —	$[\alpha]j = -34°,7$	dans l'eau avec carb. de soude.
Autre albumine soluble........	$[\alpha]j = -53°,6$	dans l'eau.
Zymose du blanc d'œuf........	$[\alpha]j = -70°,8$	dans l'eau.

Dans le jaune d'œuf de poule, en outre des matières généralement connues, M. Béchamp en a trouvé deux autres : l'une devient insoluble après sa précipitation dans l'alcool, l'autre reste soluble; cette dernière agit comme zymose sur la fécule :

$$[\alpha]j = -46°,5.$$

L'auteur la nomme *lécithozymose*.

Dans le lait de vache, outre la caséine, on trouve encore deux autres matières albuminoïdes, dont l'une est une zymose (Béchamp) :

Caséine du lait caillé............	$[\alpha]j = -111°,7$	dans le carbonate de soude.
Caséine du lait frais............	$[\alpha]j = -109°,7$	— — —
Caséine du fromage de Munster...	$[\alpha]j = -108°,9$	— — —
Caséine de caillette d'agneau.....	$[\alpha]j = -102°,2$	— — —
Caséine de lait frais............	$[\alpha]j = -80°,0$	dans l'acide acétique.
Lactalbumine..................	$[\alpha]j = -64°,8$	dans le carbonate de soude.
—	$[\alpha]j = -54°,5$	dans l'acide acétique.
Galactozymose.................	$[\alpha]j = -40°,7$	dans l'eau.

Les récents travaux de quelques chimistes français, et en particulier ceux de M. Schutzenberger, ont établi la constitution des matières protéiques.

NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES MATIÈRES ALBUMINOIDES

Les matières protéiques se distinguent des autres groupes de corps organiques par leur poids moléculaire très élevé, par la présence du soufre et par la grande proportion d'azote qu'elles contiennent.

Elles sont essentiellement caractérisées par leur mode de dédoublement, sous l'influence des réactifs d'hydratation; sous l'influence de ces agents, elles fournissent tous, comme produits d'action ultime : du gaz carbonique, de l'ammoniaque, des acides amidés divers et des dérivés se rattachant à la série aromatique.

Certains auteurs, pour définir les matières protéiques, se sont surtout attachés à l'examen de leurs propriétés physiques, mais sans tenir compte de la

présence d'un groupement aromatique ou, pour être plus général, d'un noyau cyclique, dans ces composés.

M. Gautier a particulièrement insisté sur l'existence dans les matières protéiques d'un noyau appartenant à une *série cyclique hexagonale*. Il considère l'existence de ce noyau comme le caractère prédominant de cette famille de composés.

Dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. XLIII, p. 596), il affirme que la définition suivante, donnée par M. Grimaux, est incomplète :

« Les matières albuminoïdes sont des colloïdes azotés se dédoublant par hydratation en acide carbonique, ammoniaque et acides amidés. »

Il montre que trois ordres de faits différencient cette grande et importante classe de composés de tous les autres corps, ce sont :

1° Leur poids moléculaire très élevé et leur composition élémentaire, qui varie entre des limites assez étroites pour qu'elle ne puisse guère influer sur la formule de ces corps;

2° Leur dédoublement par hydratation en acides-alcools multiples, noyau cyclique hexagonal, acide carbonique et ammoniaque dans les rapports de l'oxamide et de l'urée ;

3° Leurs transformations multiples en variétés solubles ou insolubles, coagulables ou non coagulables sous l'influence de la chaleur, des acides, des sels divers ou peut-être des gaz.

M. Grimaux, en réponse aux critiques de M. Gautier, rappelle une considération exprimée dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. XLIII, p. 67) :

« Pour obtenir de véritables albuminoïdes, d'après cette théorie, il faudrait préparer des produits de condensation renfermant tout à la fois les résidus des acides amidés, leucine, tyrosine, etc... »

Il fait remarquer qu'il n'y a qu'une différence d'expression entre la définition de M. Gautier et la sienne.

M. Grimaux fait de plus remarquer qu'il ne faut point considérer comme albuminoïdes uniquement les composés de cette classe extraits des organismes vivants; mais que cette définition est celle d'une classe de composés jouissant de propriétés propres, soit qu'ils aient été extraits du règne organisé, soit qu'ils aient été préparé artificiellement, comme c'est le cas pour le composé de synthèse qu'il a décrit.

A toutes ces remarques il faut encore ajouter que, dans les matières protéiques, l'isomérie est fréquente et joue un très grand rôle.

Cette isomérie peut exister soit dans le noyau aromatique de ces substances, soit dans leurs groupements de la série grasse.

L'existence de ce noyau aromatique est mise hors de doute par les réactions des albuminoïdes; leurs réactions d'hydratation ultime donnent, entre autres corps, de la leucine, de la tyrosine, et divers autres composés de la série aromatique à 200 degrés. L'eau fournit des bases pyridiques et hydropyridiques, la putréfaction donne des bases analogues; l'oxydation a donné de la tyrosine et de l'acide benzoïque, etc... Quel que soit le genre de dédoublement auquel on soumet les corps protéiques, la formation des dérivés aromatiques est donc constante.

D'après d'autres auteurs, qui ne nient d'ailleurs pas l'existence du noyau

aromatique dans les albuminoïdes, ces corps seraient fournis par la substitution des leucéines, composés primitivement mal étudiés, à l'hydrogène de l'oxamide.

Les leucéines ont pour formule générale at. $C^nH^{2n-1}AzO^2$, mais plus sûrement $C^{2n}H^{4n-2}Az^2O^4$. Elles joueraient, dans les albuminoïdes, un rôle analogue à celui de la glycérine dans les corps gras. Cette théorie pourra être vérifiée par l'étude approfondie des leucéines.

Indiquons maintenant l'action générale des réactifs sur les matières protéiques, et prenons de préférence les travaux tentés en vue d'en dévoiler la constitution.

RÉACTIONS GÉNÉRALES

ACTION DE LA CHALEUR.

Les matières protéiques soumises à l'action de la chaleur sèche, fondent et se boursouflent en se décomposant en produits divers et très nombreux. L'azote se dégage sous la forme d'ammoniaque et d'ammoniaques composées telles que :

Aniline;
Toluidine;
Méthylamine;
Propylamine;
Tétrylamine;

sous forme de composés pyridiques :

Pyridine;
Picoline;
Pyrrol;

Enfin, une partie de l'azote se combine au carbone.

Le soufre de ces matières se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré combiné à l'ammoniaque.

Il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique, des produits neutres oxygénés et des carbures d'hydrogène.

Il reste un excès de charbon spongieux, contenant une très forte proportion d'azote à l'état de combinaison.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, on délaie de l'albumine coagulée, et on porte à l'ébullition. Pour que l'action soit complète, il faut employer de l'albumine bien divisée, ce qui s'obtient en faisant passer, au moyen d'une brosse, l'albumine coagulée en grumeaux à travers un tamis fin.

Quand l'ébullition a duré un certain temps, et que l'action est terminée, on constate que la moitié environ de la matière est entrée en dissolution. On sépare par filtration cette matière non dissoute.

La matière dissoute est précipitée par le nitrate de mercure, puis ce précipité est lavé, décomposé par l'hydrogène sulfuré et séparé par filtration de la partie liquide contenant la matière protéique entrée en dissolution. Cette solution, évaporée, donne un résidu amorphe, moins riche en carbone que la matière protéique. Cette matière est dite hémiprotéine.

Si on compare l'hémiprotéine à la lactoprotéine extraite du lait, on est frappé de l'analogie qui existe entre ces deux matières.

Si, d'un autre côté, on examine le résidu insoluble, en le comparant à la caséine, on trouve la même analogie entre ces deux corps qu'entre les deux précédents. On est alors conduit à expliquer de la façon suivante la formation de la lactoprotéine et de la caséine du lait :

« L'albumine du sang, sous l'influence des cellules des glandes mammaires, subit une transformation analogue à celle que nous venons d'observer, et elle se dédouble en lactoprotéine et caséine. » (Schutzenberger.)

Si on coagule le lait par l'acide acétique, on obtient le petit-lait, contenant la lactoprotéine, qui précipite en blanc par le nitrate de mercure, comme le fait l'hémiprotéine obtenue dans l'action de l'acide sulfurique sur l'albumine.

ACTION DES OXYDANTS.

Pour produire l'oxydation des matières protéiques, on s'est servi du mélange de permanganate de potasse et d'acide sulfurique, et du mélange du bioxyde de manganèse et d'acide. On a obtenu en résumé :

1° Presque tous les acides de la série grasse ;

2° Les aldéhydes correspondant à ces acides :

Acide formique;
Acide acétique;
. . . .
Acide caproïque;

3° Les nitriles de ces mêmes acides gras ;

4° Enfin des produits aromatiques : aldéhyde benzoïque, acide benzoïque, dérivés de la tyrosine, car nous avons vu que ce produit a des relations assez étroites avec la série aromatique, par l'acide parabenzoïque.

M. Béchamp a obtenu de l'urée par action du permanganate de potasse; ce résultat a été contredit par plusieurs chimistes, mais Ritter a confirmé la production de l'urée par l'oxydation des principes albuminoïdes.

D'après M. Béchamp, pour obtenir l'urée on doit se placer dans les conditions suivantes :

On prend 100 grammes de la matière protéique, on la mélange à de l'eau, on ajoute 50 à 80 grammes de permanganate de potasse et on chauffe : il se développe

une très vive réaction que l'on arrête aussitôt; on lave, on filtre, on traite le liquide filtré par le sous-acétate de plomb, on se débarrasse du plomb par l'acide sulfhydrique, et on filtre. Le liquide filtré est traité par le nitrate d'argent qui forme un précipité avec l'urée; ce précipité est lavé, puis décomposé par l'acide sulfhydrique, il reste un résidu qui est neutralisé, repris par l'alcool et évaporé. C'est dans ce résidu que l'on constate la présence de l'urée, en la transformant en nitrate d'urée dont les cristaux sont caractéristiques.

30 grammes d'albumine ou de fibrine ont donné	0,90 d'urée.
30 grammes de gluten ont donné	0,29 à 0,31 —

Quand on chauffe l'albumine ou la fibrine avec un alcali, il se dégage une plus grande proportion d'azote à l'état d'ammoniac que quand on chauffe du gluten dans les mêmes conditions. Ce fait concorde avec les expériences de MM. Béchamp et Ritter.

M. O. Loew a répété les expériences de M. Béchamp et n'a pu trouver d'urée dans les produits de l'oxydation des matières albuminoïdes sous l'influence du permanganate de potasse.

Il a constaté, de plus, que l'urée n'est pas attaquée par le permanganate de potasse à froid et qu'à chaud cette oxydation est lente: elle donne de l'eau, de l'azote et du gaz carbonique (*Journ. für prakt. Chem.*, nouv. sér., t. II, p. 289).

Ritter a répété les expériences de M. Béchamp avec de l'albumine, du sérum, de la fibrine et du gluten; il a fait sept expériences et il a toujours réussi.

Les rendements sont toujours assez faibles :

30 grammes d'albumine humide ont fourni	0,09 d'urée.
30 grammes de fibrine humide ont fourni	0,07 —
30 grammes de gluten humide ont fourni	0,29; 0,31; 0,21 d'urée.

D'après Ritter, on n'obtient point d'urée quand on laisse la masse s'échauffer, et il a montré qu'il était très favorable à la réussite de l'opération d'opérer en présence d'un excès de matières albuminoïdes.

Lossen, par oxydation de l'albumine, a obtenu de la guanidine, qu'il a caractérisée par les réactions ordinaires et par l'analyse du chlorate et de l'oxalate. Il pense qu'étant donnée l'analogie des combinaisons d'urée et de celles de guanidine, M. Béchamp et M. Ritter ont pu confondre ces deux produits.

On a essayé l'action de l'ozone comme oxydant des matières protéiques, mais on n'a obtenu aucun terme bien défini, parmi les produits de la réaction.

ACTION DU BROME.

Après avoir délayé la matière protéique dans l'eau, on l'introduit dans un matras résistant, on ferme, on chauffe au bain-marie jusqu'à la disparition

du brome, on ajoute de nouveau du brome et on continue l'action jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé. On emploie 200 grammes de brome pour 30 grammes de matières protéiques.

La matière se dissout complètement; il ne reste après l'action du brome que quelques flocons d'une substance n'indiquant à l'analyse aucun principe défini.

Le liquide filtré étant distillé, on obtient du bromoforme à la distillation; le résidu agité avec de l'éther cède à ce dissolvant de l'acide oxalique et de l'acide bromacétique.

La liqueur épuisée par l'éther est alors saturée par l'oxyde d'argent ou le carbonate d'argent pour en précipiter l'acide bromhydrique; on filtre, on traite la liqueur filtrée par l'acide sulfhydrique pour en précipiter l'excès d'argent. On peut alors étudier les principes qui y sont contenus; on y trouve :

Leucine;
Acide aspartique.

En résumé, les matières albuminoïdes, soumises à l'action du brome, donnent :

Bromoforme......	Éq. C^2HBr^3	At.	$CHBr^3$,
Acide bromacétique...	$C^4H^3BrO^4$	—	$CH^2BrCOOH$,
Acide oxalique........	$C^4H^2O^8$	—	$COOH-COOH$,

et

Leucine..... Éq. $C^{12}H^{13}AzO^4$ = At. $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\big\rangle CH.CH^2.CH\big\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{AzH^2}$,

Acide aspartique. $C^8H^7AzO^8$.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

En chauffant les matières protéiques dans un réfrigérant ascendant, avec de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu de sous-chlorure d'étain, on a obtenu surtout de la glutamine et de l'acide aspartique.

ACTION DU BROME EN PRÉSENCE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Cette action a été étudié par Knop (*Chem. Centr.*, t. VI, p. 395, 411 et 426).

Lorsqu'on traite les matières albuminoïdes par le brome dissous dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide bromhydrique, elles se colorent en jaune ou en brun en même temps qu'elles retiennent une proportion variable de brome.

Les produits bromés ainsi formés laissent peu à peu dégager le brome lorsqu'ils sont exposés à l'air, en se transformant en une matière cassante et très hygroscopique.

Pour isoler les produits de décomposition contenus dans ce résidu, le mieux est de le dissoudre dans l'alcool absolu, et de le traiter ainsi dissous par le brome. On distille l'alcool au bain-marie et on examine alors le résidu fixe.

On transforme ce résidu en sel de zinc, qui contient environ 90 pour 100 d'albumine transformée.

On peut le transformer en sel de chaux.

L'analyse de ces deux sels, provenant de l'albumine, a indiqué la formule at. $C^{15}H^{27}Br^{2}Zn^{2}O^{10}$ et $C^{15}H^{27}Br^{2}Ca^{2}O^{10}$. L'auteur considère l'acide comme formé par l'union de l'eau, de l'ammoniaque, de bromodioxyleucine, et de bromotyrosine ; il le nomme acide bromodioxyleucine-ammoniobromotyrosique. L'acide dérivé de cette même façon de la caséine contient un atome d'oxygène en moins.

Il se forme en outre avec l'albumine un acide dont le sel de chaux a pour formule at. $C^{5}H^{14}Br^{2}Ca^{2}O^{6}$, et est très soluble dans l'éther.

ACTION DES PLATINOCYANURES.

Les platinocyanures précipitent les dissolutions des matières albuminoïdes.

Dans les dissolutions alcalines les précipitations n'ont pas lieu ; mais, si l'on ajoute de l'acide acétique, ou si l'on opère directement sur la solution acide, on obtient un précipité blanc volumineux qui devient floconneux.

Ces précipités ne sont pas décomposés par l'hydrogène sulfuré, ils sont solubles dans un excès de platinocyanure. Par dessiccation ils forment une masse translucide ressemblant à la gomme adragante, dure, cassante et facile à pulvériser.

Cette substance chauffée émet des vapeurs douées d'odeur spéciale; elle se boursoufle et brûle en laissant un résidu de noir de platine.

Albumine. — Lorsqu'on ajoute le platinocyanure de potassium à du blanc d'œuf, étendu du double de son volume d'eau et aiguisé d'acide acétique, on obtient une sorte d'empois, d'où se dépose après quelque temps la combinaison platinée. Cette combinaison laisse par calcination 5,57 pour 100 de platine. Si l'on prend pour poids moléculaire de l'albumine le nombre 1612, on trouve pour le platine, en admettant que la combinaison renferme $2Cy + K$, le nombre 5,59.

Caséine. — Le précipité de caséine, obtenu dans les mêmes conditions, ne se dépose pas en flocons, mais il se réunit en une masse coagulée compacte. La chaleur le décompose moins facilement et paraît lui faire d'abord éprouver une demi-fusion. Le résidu platinique est de 11,173 à 11,346, pour 100; il est donc double de celui donné par le platinocyanure d'albumine.

Le dosage du soufre dans ces produits a montré que la caséine renferme deux fois moins de soufre que l'albumine.

Si l'on considère les combinaisons platiniques de l'albumine et de la caséine, on voit que le poids moléculaire de l'albumine est juste le double de celui de

la caséine (Schwartzenbach, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIII, p. 185).

A la suite de ces recherches, Schwartzenbach crut pouvoir déterminer les poids moléculaires des matières protéiques.

Albumine. — Dans un travail publié en 1865, il conclut que l'albumine a un poids moléculaire moitié de celui de la caséine.

Vitelline. — En traitant la vitelline pure par le platinocyanure de potassium, on obtient un précipité identique à celui produit par la caséine du lait.

Globuline. — Le précipité formé par le platinocyanure de potassium dans une solution acétique du liquide du cristallin de l'œil devient vitreux et cassant par dessiccation, mais il ne brunit pas ; il est hygrométrique et renferme, comme la combinaison d'albumine, 5,58 pour 100 de platine.

Syntonine. — La combinaison de syntonine avec le platinocyanure de potassium se forme en traitant la solution acétique d'albumine par le platinocyanure de potassium. Il se forme un précipité gélatineux qui se prend bientôt en un coagulum floconneux. Il se contracte par ébullition de la liqueur en une masse compacte qui devient dure comme le cuir par dessiccation ou vitreux et transparent. Il renferme 5,5 de platine.

Fibrine. — La combinaison de fibrine avec le platinocyanure de potassium brunit à la température de 100 degrés sans éprouver aucune perte sensible. Elle renferme 5,55 pour 100 de platine.

Cette méthode ne saurait donner des résultats exacts, car Diakanow a montré que les combinaisons platiniques de matières albuminoïdes ont une composition assez variable avec le mode de préparation et le temps pendant lequel on les a lavées.

ACTION DES ALCALIS

Les solutions alcalines dissolvent plus ou moins facilement les albuminoïdes en s'y combinant. A l'ébullition une partie du soufre est séparée à l'état de sulfure et d'hyposulfite. Mais le composé précipité en flocons blancs de ces solutions, par addition d'acide, retient encore du soufre (Mulder).

Les alcalis très concentrés à chaud dégagent de l'ammoniaque et des ammoniaques composées. Il se forme simultanément différents acides.

On verra plus loin ce que devait donner, entre les mains de M. Schutzenberger, un dédoublement méthodique sous l'influence des alcalis.

RAPPORT ENTRE LES MATIÈRES PROTÉIQUES ET LES COMPOSÉS HYDROCARBONÉS.

Les matières albuminoïdes avaient été qualifiées matières protéiques, à la suite des idées émises par Mulder sur leur constitution.

La *théorie de Mulder* consistait à admettre, comme radical de toutes les

substances albuminoïdes, une sorte de substance qu'il nommait *protéine* (du grec πρωτεῖος, primaire) et qui selon lui se forme dans l'action de la potasse sur les substances protéiques.

Liebig et ses élèves ont montré que cette théorie n'était point fondée; ils ont prouvé que la protéine, obtenue comme l'indiquait Mulder, n'était point un produit défini, qu'elle renfermait encore une assez grande proportion, variable d'ailleurs, de soufre.

On a longtemps supposé que les matières protéiques proviennent des matières hydrocarbonées et de l'ammoniac; alors, en combinant ces matières hydrocarbonées à l'ammoniac et en hydratant, on obtiendrait des produits dont la composition serait voisine de celle des matières protéiques.

Cette réaction n'a pu être réalisée. Il y a déjà longtemps (1848), M. Hunt a montré qu'en ajoutant les éléments de l'ammoniaque à la formule de la cellulose ou de l'amidon, et en retranchant les éléments de l'eau, on a sensiblement la composition de la gélatine :

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^{10}O^{10} + 2AzH^3 = C^{12}H^{10}Az^2O^4 + 6HO.$$

La formule $n\,[C^{12}H^{10}Az^2O^4]$ exige les rapports suivants :

Carbone....................	50.70
Hydrogène..................	7.04
Azote......................	19.71
Oxygène....................	22.55

Comme la gélatine renferme une faible proportion de soufre, il faudrait la substituer à une proportion équivalente d'oxygène (*Americ. Journ. of science*, 1848, p. 74, 109).

En 1848, ces considérations paraissaient d'autant plus importantes que la gélatine peut donner, dans certaines conditions d'hydratation, de l'ammoniaque et une matière sucrée susceptible de fermenter.

On a constaté que, sous l'influence de l'hydrate de baryte, les matières protéiques se dédoublaient en dérivés amidés des acides gras analogues à l'acide lactique. On a même constaté la présence de l'alanine, isomérique avec le lactamide.

Or, quand on traite les matières hydrocarbonées par la potasse, ces matières se dédoublent en acide lactique qui représente à peu près 70 à 80 pour 100 de la matière hydrocarbonée.

Les matières protéiques en s'hydratant fournissent l'alanine et ses homologues.

Les rapports qui existent entre les matières hydrocarbonées et les matières protéiques sont justifiés par le fait que la levure de bière, se développant dans un milieu composé uniquement de sucre et de sels ammoniacaux, donne lieu à la formation d'un produit ayant les caractères des matières albuminoïdes.

Les expériences de MM. Schutzenberger et Thénard ont montré que l'ammoniaque réagissant sur le coton produit des corps fortement azotés.

M. Guignet obtint des produits semblables en faisant réagir l'ammoniaque à 100 degrés sur le coton fondu, sous la pression ordinaire.

Au bout de deux heures d'ébullition, la liqueur ammoniacale se colore fortement en brun, on chasse l'excès d'ammoniaque, on précipite par quelques gouttes d'acide acétique la plus grande partie de la matière brune formée, on la purifie en la redissolvant dans la soude caustique, ce qui la sépare du coton-poudre incomplètement transformé ; on la lave à l'eau.

Cette matière, analogue aux composés qui se forment dans les expériences de M. Schutzenberger, est très azotée : elle se dissout très bien dans les alcalis caustiques et les acides concentrés. Il se forme en même temps que ce corps azoté une grande quantité de nitrate d'ammoniaque et du nitrite d'ammoniaque (*Comp. rend.*, t. LVI, p. 358, 1863).

DÉDOUBLEMENT DES MATIÈRES ALBUMINOIDES PAR L'HYDRATE DE BARYTE. ANALYSE IMMÉDIATE DES PRODUITS DE DÉDOUBLEMENT

Toutes les méthodes tentées dans le but d'éclairer la science sur la constitution des matières albuminées étaient restées infructueuses. On conçoit en effet qu'il soit difficile de dédoubler au moyen de réactions régulières des principes qui peuvent ne pas être définis, qui sont peut-être des mélanges très intimes de principes immédiats dont la molécule est déjà très complexe.

Les matières protéiques ne cristallisant pas, on manque du terme principal qui permet d'affirmer la pureté des corps. L'absence de cette propriété caractéristique est d'autant plus regrettable que les différentes matières protéiques ont entre elles des analogies très grandes.

Le problème ne peut donc être résolu complètement et dans l'état actuel de la science, nous ne pouvons nous faire une idée de la constitution des matières protéiques qu'en appliquant des réactions analytiques à l'ensemble des matières protéiques et en considérant un groupe de matières comme formé par un seul et même principe immédiat.

La méthode employée est celle qui est constamment usitée en chimie. Elle consiste à scinder le corps à étudier, en produits plus simples, mieux connus, et à étudier quelles sont les relations synthétiques qui peuvent exister entre les produits de décomposition obtenus et la substance soumise à l'analyse.

On a essayé l'action des oxydants sur les matières protéiques ; cette action est trop violente, on ne peut en tirer aucune conclusion générale ; elle donne lieu à la formation d'aldéhydes, d'acides, de nitriles de la série grasse et de produits aromatiques.

On a cherché à obtenir le dédoublement des matières albuminoïdes par l'action hydratante de l'eau et des alcalis à l'ébullition. Cette méthode de dédoublement, appliquée tout d'abord aux éthers et aux amides, a jeté une grande lumière sur la constitution de ces composés ; appliquée par M. Schutzenberger au dédoublement des matières protéiques, elle a prouvé que ces corps se conduisaient comme des amides d'acides et de groupements azotés basiques très complexes.

Cette méthode a été appliquée dans des conditions diverses, mais l'action de la baryte au-dessus de 100 degrés a fourni seule de bons résultats.

Quand on fait agir les alcalis et de l'eau à la température de l'ébullition, les matières albuminoïdes dégagent tout d'abord beaucoup d'ammoniaque ; ce dégagement devient de plus en plus faible et au bout de quelque temps il est presque nul, sans cependant l'être complètement.

On obtient ainsi une liqueur sirupeuse, contenant des produits dont la composition n'est guère moins simple que celle des albuminoïdes mis primitivement en réaction. Et cependant, ce sont les réactions des alcalis qui ont été la base de méthodes qui entre les mains de M. Schutzenberger ont donné de si beaux résultats.

Lorsqu'on chauffe les matières albuminoïdes avec de l'eau de baryte, il se produit un dégagement d'ammoniaque continu, jusqu'à ce qu'environ le neuvième de l'azote total ait quitté la molécule à l'état d'ammoniaque ; il se forme en même temps un précipité d'oxalate et de sulfate barytiques.

La presque totalité de l'albuminoïde est convertie en substances cristallisables appartenant à la fonction amide : tyrosine, leucine, homologues inférieurs.

L'albumine coagulée, chauffée avec de l'acide sulfurique dilué au dixième, se dédouble en deux parties à peu près égales : l'une, insoluble dans l'eau et soluble dans les alcalis, dont la composition élémentaire est :

$$\begin{aligned} C &= 53.3 \\ H &= 7.2 \\ Az &= 14.2 \end{aligned}$$

L'autre soluble dans l'eau, précipitable par le réactif azotomercurique. Ce précipité mercurique, décomposé par l'acide sulfhydrique, donne par évaporation de la liqueur un produit dont la composition élémentaire est :

$$\begin{aligned} C &= 50.01 \\ H &= 6.5 \\ Az &= 14.5 \end{aligned}$$

Ce produit donne par ébullition avec la baryte un peu d'ammoniaque et de carbonate de baryte.

L'ammoniaque et l'acide carbonique formés sont dans le rapport correspondant à celui qu'exige l'urée.

Il se forme aussi une substance voisine du glucose, dans l'action de l'acide sulfurique étendu sur l'albumine (Schutzenberger, *Bull. chim.*, t. XXII, p. 483).

Lorsqu'on chauffe de la potasse caustique avec un peu d'eau, et que l'on projette par petites portions de l'albumine sèche, il se dégage une faible proportion d'ammoniaque, si la température ne dépasse pas 250 degrés. Le produit, repris par l'eau et saturé par l'acide sulfurique, développe une odeur intolérable d'excréments ; l'alcool enlève à ce produit la leucine, une substance analogue à la leucine mais moins hydrogénée, et une autre substance se rapprochant de la butalanine (Gautier, *Bull. chim.*, t. XXII, p. 483).

M. Schutzenberger a opéré le dédoublement des matières albuminoïdes au

moyen de l'hydrate de baryte, en se plaçant dans des conditions telles que la décomposition de la molécule protéique soit complète et que les produits de cette décomposition soient cristallisés.

Pour cela, il a chauffé pendant plusieurs jours le mélange de la matière protéique dissoute dans l'eau et d'hydrate de baryte, de 180 à 200 degrés, c'est-à-dire à une température bien supérieure à la température d'ébullition du mélange, et sous une pression extrêmement forte.

Il a opéré cette réaction dans un autoclave représenté par la figure ci-contre.

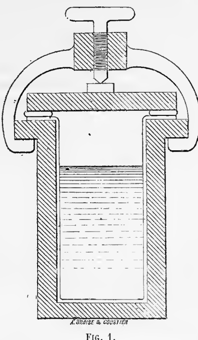


Fig. 1.

C'est un bloc d'acier foré ; au moyen d'un étrier, on peut serrer fortement un couvercle contre une rondelle de plomb appliquée entre ce couvercle et les rainures creusées dans la partie supérieure de l'autoclave. On a, par ce moyen, une fermeture parfaite.

Dans certains cas, au lieu d'introduire les réactifs dans l'autoclave en fer, on les introduit dans un cylindre en argent qui entre juste dans l'autoclave.

On introduit dans cet appareil 50 à 100 grammes de matière protéique, 300 à 400 grammes d'hydrate de baryte et 200 à 300 grammes d'eau. On ferme l'appareil comme il a été dit, on chauffe, à 180 ou 200 degrés, dans un bain d'huile ; si l'autoclave ne contient pas le cylindre d'argent, il vaut mieux le placer horizontalement dans le bain d'huile, et cela pendant trois ou quatre jours. Ce temps suffit pour opérer la réaction ; M. Schutzenberger ayant chauffé plus longtemps (huit et quinze jours) remarqua que la réaction était la même.

Quand, après avoir laissé refroidir l'appareil, on enlève le couvercle, on

remarque qu'il ne se dégage pas de gaz, le liquide n'a pas diminué de volume, on perçoit une forte odeur d'ammoniaque, un peu modifiée par celle d'un produit secondaire, le pyrrol, qui se forme en très petite quantité.

Le liquide est jaune clair; il s'est formé au fond un produit contenant de l'hydrate de baryte en excès et des sels de baryte.

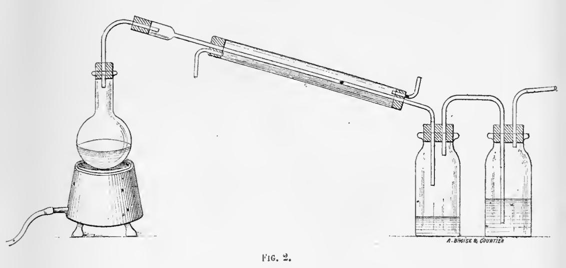


Fig. 2.

On introduit le liquide dans le ballon de l'appareil ci-dessus, et on distille une portion du liquide; ce qui passe est reçu soit dans l'acide sulfurique titré, soit dans l'acide chlorhydrique étendu non titré; on dose l'ammoniaque par saturation ou, dans le second cas, en formant le chloroplatinate.

On constate que la proportion d'ammoniaque est constante, quel que soit d'ailleurs le temps pendant lequel on ait chauffé l'autoclave et quelle que soit la température à laquelle on ait opéré.

Il ne se forme jamais d'ammoniaques composées.

Dans le résidu du ballon, on dose l'acide carbonique par perte de poids, en employant, par exemple, l'appareil indiqué par la figure 3.

On reprend ensuite le même liquide, après dosage de l'acide carbonique et, dans la liqueur filtrée, on dose l'acide oxalique à l'état d'oxalate de chaux.

Fig. 3.

On remarque que la proportion d'acide carbonique et la proportion d'acide oxalique sont sensiblement constantes et égales à :

1 molécule d'acide carbonique;
1/2 molécule d'acide oxalique.

Si l'on se reporte à la proportion d'ammoniaque trouvée, on voit qu'on

trouve, pour cette proportion des acides dosés, 3 molécules d'ammoniaque. On peut donc dire que :

Pour 1 molécule de gaz carbonique il y a 2 molécules AzH^3;
— 1/2 molécule d'acide oxalique il y a 1 molécule AzH^3.

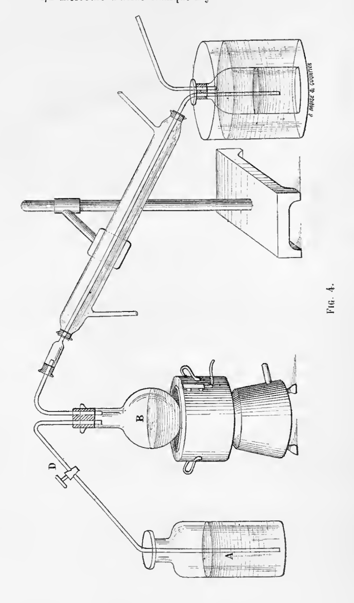


Fig. 4.

Ce résultat est très important; car il fait voir que les acides oxalique, carbonique et l'ammoniaque, dosés, proviennent de l'hydratation d'un composé tel que l'urée, l'oxamide, ou le cyanamide, qui existe dans la molécule protéique.

Tout le reste de la molécule se trouve en dissolution dans le liquide jaune qui surnage dans l'autoclave le précipité barytique.

D'après ce qu'on vient de voir, on a obtenu beaucoup plus d'azote ammoniacal que dans l'action des alcalis bouillants. Il y aurait donc deux groupements amidés, l'un qui s'hydrate à la température de l'ébullition, l'autre qui résiste à cette température et se dédouble à la température de 250 degrés. Il est très probable que ce dernier est un groupement dérivé de l'ammoniaque et de l'acide oxalique.

Le choix de la baryte, pour opérer ce dédoublement, a été fait en raison de la facilité avec laquelle on l'élimine quand son rôle est rempli; tandis que les autres alcalis caustiques sont presque impossibles à éliminer.

C'est pour cette même raison que toutes les matières protéiques soumises à l'action de l'hydrate de baryte doivent être débarrassées avec soin des sels alcalins; sans quoi, il est difficile de tirer quelque chose d'utile de séparations, rendues plus difficiles ou même impossibles à effectuer par la présence des sels alcalins.

Le liquide jaune, débarrassé de l'ammoniaque, est donc repris, il contient une certaine quantité de baryte combinée à certains produits de dédoublement; on la précipite d'abord en partie par l'acide carbonique, puis on achève de la précipiter exactement par l'acide sulfurique étendu; on filtre, on évapore dans le vide ce liquide en utilisant l'appareil représenté par la figure 4 ci-contre.

Le liquide est placé dans le flacon A. On met l'appareil distillatoire en communication avec une trompe à vide, on fait le vide, et, par le tube à robinet D, on fait arriver goutte à goutte le liquide dans le ballon B chauffé au bain-marie et dans lequel on a fait le vide. On peut ainsi évaporer tout le liquide très rapidement, sans élever beaucoup la température.

Il est absolument nécessaire de l'évaporer dans le vide à basse température, car l'ébullition à l'air le fait se colorer en brun, et alors il est transformé en produits de décomposition qui ne peuvent rien indiquer de ce qu'on désirait.

EXAMEN DU LIQUIDE DISTILLÉ.

Dans le liquide distillé, on constate la présence de l'acide acétique: on le dose; on trouve à peu près 1 molécule d'acide acétique pour 1 molécule d'acide oxalique dosé précédemment.

On peut ainsi interpréter cette proportion relative trouvée :

L'amide malonique :

Éq... $C^{12}H^6Az^2O^8$,

$$\text{At...}\ \begin{array}{l}\text{CO}AzH^2\\ |\\ \text{CH}^2\\ |\\ \text{CO}AzH^2\end{array} \quad \text{ou} \quad C^6H^6Az^2O^4,$$

se dédoublerait en acide malonique et ammoniaque par hydratation.

L'acide malonique :

Éq... $C^{12}H^4O^8$,

$$\text{At}\ldots \begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}^2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \quad \text{ou} \quad C^6H^4O^4,$$

Acide malonique. Acide malonique.

se dédoublerait ensuite en acide acétique et acide oxalique.

On conçoit alors la présence de l'amide malonique dans la constitution intime des matières protéiques.

Les matières protéiques ont donc par dédoublement donné les produits principaux suivants :

Ammoniaque;
Acide carbonique;
Acide oxalique;
Acide acétique;
Pyrrol (quantité négligeable);
Résidu fixe.

Ajoutons à cela un peu de soufre, qui reste combiné à la baryte sous forme de sulfate dans le résidu insoluble formé dans l'autoclave.

On peut déterminer le poids du résidu fixe et en faire l'analyse, comme nous le verrons, et écrire, avec ces déterminations, l'équation représentant l'action de l'hydrate de baryte sur la matière protéique. Si on fait la somme de chacun des équivalents de carbone, hydrogène, azote, oxygène, indiqués par cette équation, et si on compare les chiffres trouvés ainsi aux chiffres donnés par l'analyse élémentaire de la matière albuminoïde, on a une plus grande quantité d'hydrogène et d'oxygène qu'il n'en existait dans le poids des matières protéiques soumises à la réaction; il y a donc bien eu fixation des éléments de l'eau sur l'albumine, par l'action de la baryte hydratée.

EXAMEN DU RÉSIDU FIXE.

On commence par faire l'analyse élémentaire du résidu fixe; on trouve, pour l'albumine :

C = 48,50 pour 100
H = 8,04 —
Az = 12,45 —

En traduisant ce résultat en formule, on a une formule du genre (1)

Éq... $C^{2n}H^{2n}Az^2O^8$,
At... $C^nH^{2n}Az^2O^4$,

(1) Toutes ces recherches sont présentées par M. Schutzenberger en théorie atomique : nous respecterons donc sa notation.

n étant très voisin de 9 (C^9) pour l'albumine, — défalcation faite des acides et de l'ammoniaque. — Ce résultat s'obtient avec toutes les matières protéiques, il n'y a de variations que dans les valeurs de n, qui a 6 pour minimum; toutes les matières protéiques donnant un chiffre pour n compris de 6 à 9.

Les faits constatés se résument ainsi :

1° Le mélange des principes contenus dans le résidu fixe dérivé de l'albumine par hydratation, ne renferme que des corps amidés;

2° On peut le partager en deux portions inégales : l'une (a) dont le poids est de 16 à 18 pour 100 environ, pour lesquels le rapport est de $\frac{1}{3}$ ou de $\frac{1}{4}$ en $\frac{Az}{O}$.

(a) La fraction la plus importante de cette première partie est composée par des acides amidés de formule :

$$C^nH^{2n-1}AzO^4$$
$$C^nH^{2n-3}AzO^3$$
$$C^nH^{2n-3}Az^2O^6$$
$$C^nH^{2n-1}AzO^3.$$

Le terme intermédiaire peut n'être qu'une combinaison moléculaire des termes en

$$C^nH^{2n-3}AzO^3$$

et des termes en

$$C^nH^{2n-1}AzO^3.$$

La quantité de baryte saturée par ces acides indique qu'ils existent dans la proportion de 13,5 pour 100 de ce résidu.

(b) L'autre partie forme les quatre cinquièmes du résidu fixe, et peut être représentée par la formule :

$$x(C^nH^{2n}Az^2O^4),$$

x ayant une valeur voisine de 9, mais un peu inférieure.

Suivant que l'action de la baryte a été plus ou moins avancée, on peut avoir ou un mélange de glucoprotéines de la formule $x(C^nH^{2n}Az^2O^4)$, ou un mélange de glucoprotéines $x(C^nH^{2n}Az^2O^4)$ et de leucines ($C^nH^{2n+1}AzO^2$), ou enfin un mélange de leucines et de leucéines.

Si on retranche de la molécule d'albumine $C^{240}H^{387}Az^{68}O^{75}S^3$, le polynome

$$[16\,AzH^3 + 3\,CO^2 + 5\,C^2H^4O^2 + 5\,C^2H^2O^4 + S^3 - (16\,H^2O - 3\,H^2O)],$$

le reste est sensiblement

$$24(C^nH^{2n-2}Az^2O^2).$$

Ce groupe, en fixant 48 molécules d'eau, se convertit en $24(C^nH^{2n}Az^2O^4)$. Si, à ce nombre de molécules d'eau, on ajoute 13 molécules qui ont dû se fixer

pour former l'ammoniaque libre et les trois acides non azotés, on retrouve les 62 molécules qui figurent dans l'équation générale.

Dans les expériences à température peu élevée, 100 à 120 degrés, on a surtout rencontré des corps appartenant aux deux types $x(C^9H^{18}Az^2O^4)$, $y(C^7H^{14}Az^2O^4)$.

La formule $C^{208}H^{320}Az^{48}O^{48}$ peut se décomposer en :

$$4(C^7H^{14}Az^2O^4) + 20(C^9H^{18}Az^2O^4)$$

ou en

$$4(C^{28}H^{56}Az^8O^{16}) + 5(C^{36}H^{72}Az^2O^{18})$$

ou en

$$2(C^{14}H^{28}Az^4O^8) + 10(C^{18}H^{36}Az^4O^8).$$

Ces composés représenteraient les *termes primordiaux* de l'hydratation de l'albumine.

Ce sont les *glucoprotéines*.

Ces glucoprotéines, soumises à une hydratation plus énergique que celle qui leur a donné naissance, subissent une série de dédoublements qui ont pour effet de les transformer en molécules plus simples, mais de même formule apparente et qui finissent enfin par se scinder en

$$C^nH^{2n+1}AzO^2 \text{ leucines ;}$$
$$C^nH^{2n-1}AzO^2 \text{ leucéines.}$$

Ce mode de génération successive s'applique aussi à la formation des acides. On peut donc poser :

$$1 \text{ molécule albumine} = [\text{polynome}] + C^9H^{11}AzO^3 + \text{imide de la forme :}$$
$$x(C^nH^{2n}AzO^4) + \text{imide } y\ (C^mH^{2m-8}AzO^4).$$

Chacun de ces imides, fixant autant de molécules d'eau qu'il contient d'atomes d'azote, donnera des termes amidés représentés par :

$$x(C^nH^{2n}Az^2O^4) \text{ et } y(C^mH^{2m-4}Az^2O^6)$$

(Schutzenberger, *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. XVI).

D'après l'examen des glucoprotéines et des leucines, les résidus fixes paraissent varier de composition immédiate, suivant la durée de l'expérience et suivant la température.

Les résidus fixes, provenant d'un traitement à 100 degrés, se composent :

1° D'une quantité de tyrosine $C^9H^{11}AzO^3$ correspondant à 3 ou 3,5 pour 100 de l'albumine mise en expérience ; cette tyrosine est le dérivé amidé dans la branche latérale d'un acide hydrocoumarique :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C^2H^3 \left\langle \begin{array}{l} CO^2H \\ AzH^2. \end{array} \right. \\ OH \end{array} \right.$$

La tyrosine s'isole facilement en raison de sa très faible solubilité dans l'eau et dans l'alcool, de sa facile cristallisation en fines aiguilles et se caractérise facilement par les réactions colorées de Millon et de Piria;

2° D'une série de termes homologues répondant à la formule générale :

$$C^nH^{2n}Az^2O^4,$$

n pouvant être égal à 11, 10, 9, 8 et à 7. Ce sont, comme on l'a dit déjà, les *glucoprotéines*, ainsi nommées pour rappeler leur saveur sucrée et leur origine. La solubilité de ces corps dans l'eau est assez grande, elle va en augmentant à mesure que la valeur de n diminue.

Leur solubilité dans l'alcool absolu diminue, à mesure que la valeur de n augmente.

Les cristaux sont mieux définis pour les termes supérieurs que pour les termes inférieurs;

3° D'un produit, dont la proportion est notablement inférieure à celle des glucoprotéines, très soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu froid, cristallisant avec une extrême difficulté, et dont les solutions se dessèchent à 120 degrés sous forme d'une masse vitreuse, cassante à froid, molle à 120 degrés et dont la saveur est un peu sucrée, acidulée et désagréable.

L'analyse de ce produit séché à 120 degrés conduit à une expression de la forme

$$C^{2n}H^{4n-2}Az^2O^4,$$

avec une valeur de n intermédiaire entre 9 et 10. L'analyse de ce produit a donné :

$$C^9H^{34}AzO^8.$$

	Calculé.	Trouvé.
Carbone	51.1	50.90
Hydrogène	7.6	7.70
Azote	12.5	12.60

4° On trouve aussi une dose relativement faible de leucinimide :

$$C^6H^{11}AzO.$$

L'analyse élémentaire du résidu fixe obtenu à 100 degrés conduit à une expression dans laquelle le rapport atomique de l'azote à l'oxygène est plus rapproché de $\frac{1}{2}$ que dans le résidu fixe formé à 200 degrés :

$$\frac{Az}{O} = \frac{1}{2.3}$$

Le rapport du carbone à l'hydrogène est moins fort que ne l'exige le rapport $\frac{1}{2}$.

La composition immédiate qui vient d'être indiquée est donc simple, puisque l'on n'a rencontré, comme produits de quelque importance, que des homologues ayant les formules :

$$C^nH^{2n}Az^2O^4 \text{ et } C^nH^{2n-2}Az^2O^4,$$

la valeur moyenne de n étant dans l'un et l'autre groupe égale à 9.

RÉSIDU FIXE OBTENU A 200 DEGRÉS.

Le résidu fixe des expériences opérées à 200 degrés est plus compliqué comme composition immédiate ; mais les produits nouveaux qui le composent ne sont que des produits du dédoublement des principes immédiats plus complexes, rencontrés dans les expériences faites à 100 degrés.

Les termes principaux de ce résidu à 200 degrés sont :

1° De la tyrosine dont le poids n'est jamais supérieur à 3,5 pour 100 ;

2° Des acides amidés correspondant aux acides gras de la forme :

$$C^nH^{2n+1}AzO^2;$$

avec une valeur de n comprise entre 6 et 4. Tels sont les acides suivants :

Acide amidocaproïque ou leucine :

$$C^6H^{13}AzO^2;$$

Acide amidovalérique ou butalanine :

$$C^5H^{11}AzO^2;$$

Acide amidobutyrique :

$$C^4H^9AzO^2.$$

Le poids total de ces acides amidés est d'environ 30 à 35 pour 100 du poids du résidu fixe; ils sont remarquables par leurs beaux cristaux et la facilité avec laquelle on peut les faire cristalliser. La leucine et la butalanine dominent dans le mélange. Souvent, dans la séparation de ces acides amidés par cristallisation fractionnée, on obtient des masses mamelonnées dont la composition élémentaire répond à la combinaison de deux homologues voisins.

La constitution de ces acides amidés est bien connue; elle a été exposée dans le courant de cet ouvrage et nous n'y reviendrons donc pas, ce sont les homologues du glycocolle; nous les désignerons pour abréger sous le terme de leucines. Les derniers dépôts cristallins que l'on obtient, en poursuivant l'analyse immédiate, se déposent dans une eau mère déjà à demi sirupeuse, et lorsque l'on concentre davantage, les grains cristallins qui se déposent sont tellement empâtés qu'il faut avoir recours à l'emploi de l'alcool pour les séparer.

Dans ce but, on expose la dernière eau mère dans le vide à 100 degrés, puis on épuise le résidu à plusieurs reprises à l'aide de l'alcool bouillant à 90 degrés pour 100.

On obtient ainsi une solution et un résidu insoluble.

Les solutions alcooliques fournissent par concentration et refroidissement de nouveaux cristaux, ce sont les deux leucines suivantes :

$$C^4H^9AzO^2;$$
$$C^5H^{11}AzO^2.$$

L'alcool étant séparé par distillation, il reste un résidu qui, traité par l'alcool absolu, donne :

A. Un produit soluble à froid;

B. Des grumeaux insolubles, formés de leucine ($n=4$).

A. Le premier produit est très soluble dans l'eau, incristallisable, de saveur sucrée, ses solutions se dessèchent sous forme d'un vernis cassant jaunâtre. L'analyse de ce composé conduit à une expression de la forme :

$$C^nH^{2n}Az^2O^4,$$

n étant compris entre 8 et 10: il sera désigné sous le nom de glucoprotéine-β.

Tous les produits, isolés par l'alcool bouillant, retiennent un peu de baryte, qu'il faut éliminer par l'acide sulfurique étendu.

B. Le résidu, insoluble dans l'alcool bouillant, est formé par des sels barytiques d'un ou de plusieurs acides appartenant à plusieurs types; les deux plus importants comme quantités, les seuls dont il faille réellement tenir compte, sont représentés par les deux formules :

$$C^nH^{2n}Az^2O^5,$$

n étant compris entre 8 et 10;

et $$C^nH^{2n-2}Az^2O^5,$$

n étant compris entre 6 et 8.

On trouve aussi, exceptionnellement et en petites quantités, des acides appartenant aux types :

$$(1^o)\quad C^nH^{2n-1}AzO^3,$$
$$C^nH^{2n-1}AzO^4,$$

$n=5$ et 4, comme pour l'acide glutamique et l'acide aspartique ;

$$(2^o)\quad C^nH^{2n-3}AzO^3,$$

$n=5$, comme pour l'acide glutimique, acide imide (Schutzenberger, *Bull. chim.*, t. XXIII, p. 433).

Les acides :

$$C^8H^{16}Az^2O^5,$$
$$C^9H^{18}Az^2O^5,$$
$$C^{10}H^{20}Az^2O^5,$$

du premier type sont très solubles dans l'eau, dans l'alcool absolu même à froid, déliquescents, de saveur acide prononcée, ils cristallisent difficilement, et ce n'est qu'à la longue que leurs solutions, amenées à concentration convenable, finissent par se prendre en masses composées de minces aiguilles brillantes groupées autour de centres de cristallisation. Ces acides ont été désignés sous le nom d'*acides hydroprotéiques* et ceux du second type :

$$C^nH^{2n-2}Az^2O^5,$$

ont été nommés *acides protéiques.*

Les acides hydroprotéiques, lorsqu'on les maintient longtemps entre 100 et 120 degrés, se transforment en anhydrides amorphes, de saveur désagréable, un peu amère, déliquescents, très solubles dans l'alcool absolu froid.

Ces anhydrides offrent l'apparence de masses transparentes jaunâtres, se ramollissant à 100 degrés. Ce sont ces anhydrides des acides hydroprotéiques que M. Schutzenberger a déjà décrits sous le nom de *leucéines*.

L'acide acétique anhydre ne fournit pas avec ces composés de dérivés acétylés stables. Leur solution dans l'anhydride acétique, évaporée à 125 degrés, laisse un résidu brun dont le poids est égal à celui du produit initial séché à la même température.

Par ébullition avec un excès d'iodure d'éthyle, en présence d'un alcool étendu et d'un alcali $Ba(OH)^2$, ils se convertissent en dérivés diéthylés sirupeux, épais, de saveur amère, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Chauffés vers 330 degrés avec un excès de poudre de zinc, dans un courant d'hydrogène, ils fournissent une proportion notable de bases liquides, volatiles, non oxygénées, douées d'une odeur qui rappelle celle de l'huile animale de Dippel.

Ces bases se dissolvent dans l'acide chlorhydrique étendu, elles sont peu solubles dans l'eau, insolubles dans les solutions d'alcalis caustiques.

Au contact de l'air, elles se colorent assez rapidement en brun et se résinifient.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu, elles donnent lentement à froid, plus rapidement à chaud, les dépôts floconneux rouges ou rouge brun caractéristiques des bases pyrroliques. Leur solution dans l'acide chlorhydrique précipite immédiatement en noir bleuté ou en noir foncé par le perchlorure de fer.

D'après ces réactions, on est conduit à les envisager comme des dérivés du pyrrol. Par fractionnement ces bases ont fourni :

1° Une portion passant au-dessous de 100 degrés et dont la formule moléculaire peut être exprimée par :

$$C^5H^9Az;$$

2° Une portion passant vers 130 degrés, dont la formule tend vers l'expression :

$$C^5H^7Az.$$

Ce sont des bases hydropyrroliques.

Ces bases ne prennent naissance qu'aux dépens des corps azotés de la formule :

$$C^nH^{2n}Az^2O^5,$$

ou de la formule :

$$C^nH^{2n-2}Az^2O^4;$$

tandis que le glycocolle :

$$C^2H^5AzO^2,$$

ainsi que ses homologues, ne fournissent aucune trace de bases analogues à celles qu'on vient de signaler.

On est donc porté à croire que, dans les leucéines et les acides protéiques, l'azote entre sous forme d'un radical d'imide :

$$\begin{array}{c} R - Az - R, \\ | \\ H. \end{array}$$

et non sous forme d'un groupe d'amide :

$$R - Az \begin{cases} H \\ H. \end{cases}$$

Un acide, tel que :

$$C^{10}H^{20}Az^2O^5,$$

en perdant H^2O, $2\,CO^2$ et H^4, peut donner :

$$2(C^4H^7Az).$$

Les acides protéiques du type :

$$C^nH^{2n-2}Az^2O^5,$$

cristallisent plus facilement et sont moins déliquescents que les précédents; leur réaction est franchement acide, leurs sels de baryte sont très solubles dans l'eau, incristallisables, et insolubles dans l'alcool fort. La proportion de baryte non éliminable par l'anhydride carbonique correspond à 1 atome de baryum pour la formule proposée.

On sait que, dans le dédoublement de l'albumine opéré à 100 degrés, on n'a obtenu que des glucoprotéines-α cristallisables :

$$C^nH^{2n}Az^2O^4,$$

$n = 7$ à 11 ; et 15 à 20 pour 100 d'un produit incristallisable, très soluble dans l'eau, dans l'alcool absolu, et dont le type est :

$$C^nH^{2n-2}Az^2O^4 \quad \text{ou} \quad C^mH^{2m-4}Az^4O^8,$$

m étant égal à $2n$. On est forcément amené à dériver de ces termes uniques d'un premier dédoublement :

1° Les homologues de la leucine :

$$C^nH^{2n+1}AzO^2;$$

2° Les acides hydroprotéiques :

$$C^nH^{2n}Az^2O^5;$$

leurs anhydrides ou leucéines :

$$C^nH^{2n-2}Az^2O^4 \quad \text{ou} \quad C^pH^{2p-1}AzO^2,$$

p étant égal à $\frac{n}{2}$;
les acides protéiques :

$$C^nH^{2n-2}Az^2O^5,$$

et enfin les glucoprotéines-β non dédoublables à 200 degrés, c'est-à-dire les corps formés dans la décomposition opérée à 200 degrés.

En soumettant isolément, à l'action de la baryte à 200 degrés, les glucoprotéines cristallisables α :

$$C^nH^{2n}Az^2O^4,$$

et le corps incristallisable très soluble :

$$C^nH^{2n-2}Az^2O^4,$$

il est facile de se rendre compte de l'importance relative de chacun de ces produits intermédiaires de la réaction.

Les résidus fixes, obtenus par hydratation à 100 et à 200 degrés, offrent, à peu de chose près, la même composition élémentaire ; il semble donc que le second dédoublement puisse s'opérer sans le concours de l'eau, par simple rupture, mais cette interprétation anormale est écartée par la considération suivante :

Envisageons d'abord les glucoprotéines ; on ne peut guère leur attribuer que l'une ou l'autre des constitutions suivantes :

$$(a)\ CO^2.H.C^aH^{2a}.AzH \times C^bH^{2b}.AzH.C^dH^{2d}.CO^2H;$$
$$(b)\ CO^2.H.C^aH^{2a}.AzH \times CO.C^dH^{2d}.AzH.C^bH^{2b}.OH.$$

Sous l'influence de l'hydrate de baryte, la rupture se fait à 200 degrés avec addition d'une molécule d'eau au point marqué par une $\times$.

On obtient ainsi :

$$(a) \left\{ \begin{array}{l} CO^2H.C^aH^{2a}AzH^2 = \text{homologue du glycocolle} \\ OH.CH^{ch2b}AzH.C^dH^{2d}.CO^2H \text{ oxyacide de la forme } C^mH^{2m+1}AzO^3; \end{array} \right.$$

$$b = \left\{ \begin{array}{l} CO^2H.C^aH^{2a}AzH^2 \\ CO^2H.C^dH^{2d}AzH.C^bH^{2b}.OH. \end{array} \right.$$

Les oxyacides :

$$C^mH^{2m+1}AzO^3,$$

se condensent ensuite en anhydrides :

$$2(C^mH^{2m+1}AzO^3) - H^2O = \underbrace{C^pH^{2p}Az^2O^5}_{\text{Acide hydroprotéique.}}.\ (p = 2^m);$$

$$C^mH^{2m+1}AzO^3 - H^2O = \underbrace{C^mH^{2m-1}AzO^2}_{\text{Leucéine.}}.$$

M. Schutzenberger donne la préférence à la formule (*a*), et voici pourquoi : L'expression (*b*) ne rend point compte de l'apparition si nette de deux phases dans le dédoublement et la nécessité de maintenir pendant longtemps à 200 degrés pour atteindre la seconde phase.

Si la soudure qui réunit les deux groupes d'une glucoprotéine était formée par un lien d'amide,

$$R.AzH \times CO.R',$$

ce lien devrait, dit-il, se dénouer en même temps que ceux rattachant la glucoprotéine à l'urée et à l'oxamide et les acides carboniques oxaliques, à l'ammoniaque, c'est-à-dire que la rupture devrait s'effectuer par un maintien prolongé à 100 degrés.

Or nous avons vu qu'il n'en est rien ; dans la formule (*a*) la soudure étant de la formule :

$$R.AzH \times CH^2R',$$

on voit nettement l'utilité de faire intervenir une action plus énergique. On voit aussi que, dans ce cas, la rupture par hydratation avec production d'une leucine :

$$C^nH^{2n+1}AzO^2,$$

et d'un oxyacide :

$$C^mH^{2m+1}AzO^3,$$

est effectuable à volonté entre les deux points (1) et (2) :

$$CO^2H.C^nH^{2n}.AzH \underset{(1)}{\times} C^bH^{2b} \underset{(2)}{\times} AzH.C^dH^{2d}.CO^2H.$$

On explique de cette façon la formation simultanée de plusieurs homologues dans chacun des types de composés azotés formés aux dépens de l'albumine.

Le corps incristallisable du type :

$$C^nH^{2n-2}Az^2O^4 \ (n = 9 \text{ à } 10),$$

qui accompagne les glucoprotéines-α dans le dédoublement à 100 degrés, offre une constitution analogue, mais plus complexe.

L'expérience directe conduit à le faire envisager comme le générateur des acides protéiques :

$$C^nH^{2n-2}Az^2O^5,$$

et des glucoprotéines-β :

$$C^nH^{2n}Az^2O^4,$$

non dédoublables, trouvées après décomposition à 200 degrés.

Ce corps qui, en apparence, paraît être un isomère des leucines, doit en réalité avoir un poids moléculaire double :

$$C^mH^{2m-4}Az^4O^8 \ (m = 2n),$$

et se scinde à 200 degrés sous l'influence de la baryte en glucoprotéines-β non dédoublables et en acides protéiques.

Il représente donc deux molécules de glucoprotéines-α soudées en deux points distincts par le carbone, et dont chacune aurait perdu deux atomes d'hydrogène.

M. Schutzenberger a donné à ce produit le nom de *dileucéine*. La formule développée se présente sous la formule :

$$\begin{matrix} CO^2H.C^aH^{2a-1}AzH \times C^bH^{2b} \times AzH.C^dH^{2d-1}.CO^2H \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CO^2H.C^aH^{2a-1}AzH \times C^bH^{2b} \times AzH.C^dH^{2d-1}.CO^2H\,; \end{matrix}$$

par fixation d'une molécule d'eau, on a :

$$\underbrace{\begin{matrix} CO^2.H.C^aH^{2a-1}.AzH^2 \\ | \\ CO^2.H.C^aH^{2a-1}.AzH^2 \end{matrix}}_{\text{Glucoprotéine.}} + O \left\langle \underbrace{\begin{matrix} C^bH^{2b}.AzH.C^dH^{2d-1}.CO^2H \\ | \\ C^bH^{2b}.AzH.C^dH^{2d-1}.CO^2H. \end{matrix}}_{\text{Acide protéique.}} \right.$$

En posant $b = 1$ et $d = 2$, l'acide protéique devient $C^8H^{14}Az^2O^5$, qui répond à l'une des formules trouvées.

Connaissant maintenant tous les termes du dédoublement de l'albumine, voyons comment, avec ces données, on peut arriver à constituer sa formule moléculaire.

Ce travail devient plus facile si on néglige de tenir compte de quelques corps secondaires comme masses, tels que la tyrosine, les acides glutamique et aspartique.

Les principales données expérimentales acquises sont :

1° Analyse élémentaire de l'albumine coagulée :

Carbone	52.80
Hydrogène	7.16
Azote	16.40
Soufre	1.50

2° Analyse élémentaire du résidu fixe séché à 110 degrés :

Carbone	48.2 à 48.5
Hydrogène	8.0 à 8.2
Azote	12.4 à 12.6

3° Poids du résidu fixe pour 100 d'albumine = 95,8 à 96,5 ;

4° Azote ammoniacal = 1/4 de l'azote total ou 4,1 pour 100 ;

5° Somme des acides carbonique et oxalique correspondant à une molécule d'acide pour deux molécules d'ammoniaque ;

6° Poids d'acide acétique = 4,5 à 5 pour 100 d'albumine ;

7° Nombre des molécules d'eau fixées par le dédoublement égal ou très peu inférieur à celui des atomes d'azote de l'albumine ;

8° Nature et modes de transformation des termes du dédoublement.

De ces résultats M. Schutzenberger a déduit la formule qui satisfait à toutes les données qu'on vient d'énumérer. Il suffit dans cette formule d'attribuer aux lettres *a*, *b*, *d*, *p* et *q*, qui servent d'exposants, des facteurs convenablement choisis et égaux à leur valeur moyenne dans chaque type de composés, en s'arrangeant de façon à arriver à une expression voisine de :

$$C^{60}H^{100}Az^{16}O^{20},$$

dans lequel le soufre est provisoirement négligé :

$$
\begin{array}{l}
C^2O^2 \begin{cases} Az \begin{cases} CO.C^aH^{2a}.AzH \times C^bH^{2b} \times AzH.C^dH^{2d}_{p}.CO.OH \\ CO.C^aH^{2a}AzH \times C^bH^{2b} \times \underline{Az.C^dH^{2d}.CO} \end{cases} \\ Az \begin{cases} CO.CH^3 \\ CO \end{cases} \end{cases} \\
\qquad\qquad CO, CO > C^nH^{2n-2} \begin{cases} AzH \times C^pH^{2p}.AzH.C^qH^{2q-1}.CO.OH \\ AzH \times C^pH^{2p}.AzH.C^qH^{2q-1}.CO.OH \end{cases} \\
CO \begin{cases} Az \begin{cases} CO \\ H \end{cases} \\ Az \begin{cases} CO.C^aH^{2a}.AzH \times C^bH^{2b} \times \overline{AzC^dH^{2d}.CO} \\ CO.C^aH^{2a}.AzH \times C^bH^{2b} \times AzH.C^dH^{2d}.CO.OH. \end{cases} \end{cases}
\end{array}
$$

La répartition des facteurs numériques est une question d'homologie, variable par conséquent avec l'albuminoïde considéré.

La formule numérique qui concorderait avec la composition élémentaire de l'albumine et l'ensemble de ses dédoublements est :

$$
C^2O^2 \left\langle \begin{array}{l} Az \left\langle \begin{array}{l} CO.C^5H^{10}.AzH \times C^2H^4.AzH.C^2H^4.CO.OH \\ CO.C^4H^8.AzH \times CH^2.Az.C^2H^4.CO \end{array} \right. \\ Az \left\langle \begin{array}{l} CO.CH^3 \\ CO \end{array} \right. \end{array} \right. \quad C^7H^{12} \left\langle \begin{array}{l} AzH \times CH^2.AzH.C^2H^3.CO.OH \\ AzH \times CH^2.AzH.C^2H^3.CO.OH \end{array} \right.
$$

$$
CO \left\langle \begin{array}{l} Az \left\langle \begin{array}{l} CO \\ \| \end{array} \right. \\ Az \left\langle \begin{array}{l} CO.C^3H^6.AzH \times C^2H^4.Az.C^2H^4.CO \\ CO.C^4H^8.AzH \times CH^2.AzH.C^2H^4.CO.OH \end{array} \right. \end{array} \right.
$$

$$
= C^{60}H^{100}Az^{16}O^{20} = 1364.
$$

Cette formule répond à la composition élémentaire suivante :

Carbone	= 52,8
Hydrogène	= 7,3
Azote	= 16,4

On a trouvé :

Carbone	= 52,8
Hydrogène	= 7,2
Azote	= 16,4

Il n'est donc pas possible d'obtenir une concordance plus parfaite.

Reprenons maintenant l'histoire chimique du dédoublement de l'albumine en nous servant de cette nouvelle formule de constitution :

Par ébullition avec l'eau de baryte, les liens d'amides entre CO et Az se dénouent tous, en fixant chacun une molécule d'eau ; on obtient :

AzH^3 = 4 molécules pour 16 d'azote.
CO^2 = 1 molécule } 2 molécules d'acide oxalique et carbonique
CO^2H | CO^2H } = 1 molécule (1) } pour 4 d'ammoniaque.
$CH^3.COH$ = 1 molécule.
Glucoprotéines α = $[C^{11}H^{22}Az^2O^4;\ (C^9H^{18}Az^2O^4]$.
Dileucéine = $C^{17}H^{30}Az^4O^8$.

Les glucoprotéines sont formées par la séparation des deux branches supérieures et des deux branches inférieures.

La dileucéine est formée par le groupement moyen qui est à cheval sur l'urée et sur l'oxamide.

A 200 degrés, les deux derniers termes ci-dessus énumérés éprouvent eux-mêmes un nouveau dédoublement par hydratation aux points marqués par des croix.

Les glucoprotéines-α se scindent chacune en :

1° 1 molécule de leucine ou homologue du glycocolle :

$$[C^6H^{13}AzO^2;\ 2(C^5H^{11}AzO^2);\ C^4H^9AzO^2];$$

2° 1 molécule d'oxyacide :

soit $2C^5H^{11}AzO^3$ et $2C^4H^9AzO^3$,

qui se convertissent en anhydrides :

$$C^{10}H^{20}Az^2O^5 \quad \text{et} \quad C^8H^{14}Az^2O^4.$$

La dileucéine se scinde en glucoprotéine-β non dédoublable :

$$(C^9H^{18}Az^2O^4),$$

et en acide protéique :

$$(C^8H^{14}Az^2O^5).$$

Le *résidu fixe* serait composé de la façon suivante :

$$\underbrace{C^6H^{13}AzO^2 + 2(C^5H^{11}AzO^2) + C^4H^9AzO^2}_{\text{Leucines.}} + \underbrace{C^{10}H^{20}Az^2O^5}_{\text{Acide hydroprotéique.}}$$

$$+ \underbrace{C^8H^{14}Az^2O^4}_{\text{Leucéine.}} + \underbrace{C^9H^{18}Az^2O^4}_{\text{Glucoprotéine-}\beta.} + \underbrace{C^8H^{14}Az^2O^5}_{\text{Acide protéique.}} = \underbrace{C^{55}H^{110}Az^{12}O^{26}}_{\text{Résidu fixe} = 1354.}$$

Si on établit le rapport :

$$\frac{C^{60}H^{100}Az^{16}O^{20}}{C^{55}H^{110}Az^{12}O^{26}} = \frac{1364}{1354} = \frac{100}{99},$$

on remarque qu'il est voisin de celui trouvé dans l'expérience :

$$\frac{100}{96,5}.$$

Cette différence légère s'explique par les pertes inévitables dans ce genre de séparations et aussi par le départ des phosphates et du soufre dont il n'est pas tenu compte. Pour cette raison, sur 100 parties d'albumine employée, il n'y en a réellement que 97,5 à 98.

La formule du résidu fixe à laquelle on arrive exige :

Carbone..................	48,7
Hydrogène................	8,1
Azote....................	12,4

M. Schutzenberger a trouvé :

Carbone..................	48,4
Hydrogène................	8,1
Azote....................	12,4

Examinons les quantités d'eau fixée dans le dédoublement total.

Pour 1 molécule d'albumine (1364) disulfurée et privée de sels, le résidu fixe est égal à 1350. L'eau fixée dans la réaction est donc égale à la somme des poids des acides carbonique, oxalique, acétique et de l'ammoniaque, somme diminuée de la différence entre 1364 et 1350, soit 14.

Ce nombre, 252 — 14 = 247, correspond à peu de chose près à 14 molécules d'eau.

Il est aussi facile de se rendre compte de la formation de bases à noyau cyclique, et de bases hydropyrroliques aux dépens des acides de la formule :

$$C^nH^{2n+1}AzO^3,$$

$$OH.C^6H^{26}.AzH.C^dH^{2d}.CO.OH = H^2O + CO^2 + \underbrace{C^bH^{2b}.AzH.C^dH^{2d}}$$

$$OH.C^6H^{26}.AzH.C^dH^{2d}.COOH = H^2O + CO^2 + H^2 + \underbrace{C^bH^{2b-1}.AzH.C^dH^{2d-1}}.$$

Enfin disons quelques mots à propos de la présence du soufre dans l'albumine. Ce soufre, qui existe dans la proportion de 1,50 pour 100 dans l'albumine, se sépare par le dédoublement à l'état de sulfure, sulfite, hyposulfite ou sulfate de baryum.

On peut admettre qu'il remplace une quantité équivalente d'oxygène dans la molécule et que, par l'action de l'hydrate de baryte, il est éliminé et remplacé à son tour par de l'oxygène.

Il suffit de remplacer O par S, dans un des groupes CO qui figurent dans la formule, pour obtenir la proportion de soufre conforme à celle donnée par l'expérience.

Telle est la constitution que M. Schutzenberger attribue à l'albumine.

La constitution des autres substances est analogue ; elle ne diffère que par l'homologie, par la présence de certains groupes à l'exclusion d'autres.

Cette belle méthode d'investigation peut être féconde en résultats : citons simplement ceux fournis pour l'ichthyocolle.

L'ichthyocolle a fourni les résultats suivants :

Pour 100 parties de matière :

Azote ammoniacal.......	= 3,48
Acide oxalique..........	= 3,60
Acide carbonique........	= 2,90
Acide acétique..........	= 1,50

Le poids de résidu fixe est 98, mais il peut être porté à 103, en raison des matières entraînées dans la précipitation de la baryte.

La composition élémentaire de ce résidu fixe est :

Carbone.................	45,30
Hydrogène..............	7,36
Azote....................	14,30

nombres qui se traduisent approximativement par la formule :

$$C^{30}H^{60}Az^{8}O^{16},$$

qui exige :

Carbone	45,6
Hydrogène	7,4
Azote	14,2

La composition élémentaire de l'ichthyocolle, d'après Mulder, est :

Carbone	50,1
Hydrogène	6,6
Azote	18,3

nombres qui peuvent approximativement être traduits par la formule :

$$C^{32}H^{52}Az^{10}O^{12}.$$

L'analyse immédiate du résidu fixe obtenu à 200 degrés conduit à isoler :
1° Des acides amidés de la formule :

$$C^{n}H^{2n+1}AzO^{2}.$$

Ceux-ci, rangés par ordre d'importance comme proportion, sont :

Le *glycocolle :*

$$C^{2}H^{5}AzO^{2};$$

L'*alanine :*

$$C^{3}H^{7}AzO^{2};$$

L'*acide amidobutyrique :*

$$C^{4}H^{9}AzO^{2};$$

La *leucine :*

$$C^{6}H^{13}AzO^{2}$$

et probablement l'*acide amidovalérique :*

$$C^{5}H^{11}AzO^{2};$$

2° Des acides hydroprotéiques:

$$C^{n}H^{2n}Az^{2}O^{5},$$

avec une valeur de n comprise entre 8 et 10, avec leurs anhydrides :

$$C^{n}H^{2n-2}Az^{2}O^{4} \text{ (leucéines), et } C^{n}H^{4n-2}Az^{4}O^{9}.$$

3° Outre ces termes, qui forment la plus grande partie du résidu fixe, il existe une très petite quantité d'un acide répondant à la formule probable :

$$C^6H^{11}AzO^4.$$

Les glucoprotéines-β non dédoublables et les acides protéiques font défaut.

On peut donc envisager l'ichthyocolle comme essentiellement formé de groupements glucoprotéiques :

$$C^nH^{2n}Az^2O^4,$$

associés à l'urée et à l'oxamide.

La formule suivante rend compte des faits observés :

$$C^{30}H^{60}Az^8O^{16} = C^2O^2 \left\langle \begin{array}{l} Az \left\langle \begin{array}{l} CO.CH^2.AzH. \times C^2H^4Az.C^2H^4.CO \\ CO.C^2H^4.AzH. \times C^2H^4.AzH.C^2H^4.CO.OH \end{array} \right. \\ Az \left\langle \begin{array}{l} CO.C^2H^4.AzH \times C^2H^4.AzH.C^2H^4.CO.OH \\ CO.CH^2.AzH \times C^2H^4\ Az.C^2H^4.CO. \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Et le dédoublement de l'ichthyocolle se fait d'après l'équation :

$$C^{32}H^{52}Az^{10}O^{13} + 8(H^2O) = C^2H^2O^4 + 2AzH^3 + \underbrace{2(C^7H^{14}Az^2O^4) + 2(C^8H^{16}Az^2O^4)}_{\text{Glucoprotéines}}.$$

Il serait facile de discuter cette formule, comme nous l'avons fait pour celle de l'albumine.

Il faut rappeler ici une opinion émise, il y a quelques années, par M. Gautier, qui se trouve confirmée par ces récentes recherches. Suivant M. Gautier, il existe dans tout composé albuminoïde, ainsi que dans la plupart des composés naturels du groupe urique, une chaîne centrale ou noyau constitué par un groupement dérivé de CAzH et non saturé, tel que serait le groupe :

$$-\underset{\|}{C}-(AzH)''-\underset{\|}{C}-(AzH)'''-\underset{\|}{C}(AzH)''-$$

formé par l'union de 3 molécules d'acide cyanhydrique, ayant chacune pour constitution :

$$\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \\ -Az-H, \end{array}$$

groupe en général tétratomique, mais qui peut dans quelques cas prendre la constitution d'une carbylamine diatomique :

$$\begin{array}{c} -C- \\ \| \\ (AzH). \end{array}$$

A ces deux noyaux moléculaires se rattachent des groupements diatomiques

ou monoatomiques oxygénés tels que OH et CO et plus généralement des restes aldéhydiques qui viennent compléter la molécule.

Les groupements simples

$$(OH)' - \underset{\underset{CH^2O}{\|}}{C} - (AzH)'' - H$$

et $$(OH)' - \underset{\underset{CO}{|}}{C} - (AzH)''H$$

seraient des groupes de ce genre.

L'auteur de cette conception a, en effet, montré le rôle considérable que joue le groupement cyanhydrique CAz' dans les transformations par analyse des composés organiques naturels et dans la synthèse de ces mêmes composés.

M. Berthelot depuis longtemps déjà avait montré qu'il fallait considérer les matières albuminoïdes comme des amides complexes.

Ces opinions se trouvent confirmées aujourd'hui par les récentes recherches de M. Schutzenberger.

ACTION DES FERMENTS ET DE LA PUTRÉFACTION

De l'hydratation des matières albuminoïdes par les alcalis et les acides étendus, on peut rapprocher les réactions du même ordre que produisent le développement des ferments solubles ou figurés et les phénomènes généraux de la putréfaction.

Voy. Enc. chim., t. IX, Duclaux, *Chimie biologique :*
Action hydratante des ferments solubles ou figurés, p. 639 et suiv.;
Marche générale de la putréfaction, t. IX, p. 726 à 776.

MATIÈRE ALBUMINOIDE OBTENUE SYNTHÉTIQUEMENT

COLLOIDE AMIDOBENZOIQUE

La connaissance incomplète de la constitution des albuminoïdes ne permettait point d'en essayer la synthèse, et leur complexité pouvait faire reculer en présence de pareil problème. Nous devons cependant à M. Grimaux la synthèse du *colloïde amidobenzoïque,* seule substance albuminoïde reproduite jusqu'ici synthétiquement.

C'est une albumine relativement simple et qui possède réellement toutes les propriétés des matières protéiques.

Préparation. — On chauffe l'acide amidobenzoïque pendant une heure, avec une fois et demie son poids de perchlorure de phosphore, on traite la masse par l'eau bouillante jusqu'à ce que le résidu insoluble présente l'aspect d'une poudre blanche et friable. Cette poudre paraît être un anhydride complexe de l'acide amidobenzoïque.

Ce composé traité par l'ammoniaque s'y dissout presque complètement à froid, totalement à chaud.

La solution ammoniacale ainsi obtenue filtre très lentement ; après filtration elle est évaporée dans le vide à froid, elle s'épaissit d'abord en donnant une gelée diaphane, puis, la dessiccation étant prolongée, on obtient des plaques translucides, jaunâtres, inodores, insipides. ayant une grande ressemblance avec l'albumine du sérum en plaques.

Propriétés. — Le colloïde ainsi préparé se gonfle dans l'eau froide, puis s'y dissout peu à peu.

L'eau chaude le dissout facilement et ses solutions peuvent être portées à l'ébullition sans qu'elles se coagulent.

Si l'on évapore ces solutions au bain-marie, le résidu sec présente le même aspect que la substance primitive, mais il est *insoluble* dans l'eau.

Si, au contraire, ces solutions sont évaporées dans le vide, le résidu desséché de la même façon peut être ensuite chauffé quelque temps à 100 degrés sans perdre sa solubilité dans l'eau.

M. Chevreul, en 1821, a montré que ce caractère appartient à l'albumine.

Le colloïde amidobenzoïque, devenu insoluble dans l'eau par évaporation de la solution aqueuse dans les conditions précitées, est soluble dans l'ammoniaque, dans la soude et dans le phosphate de soude.

Les solutions de ce colloïde se comportent en général comme les solutions des matières protéiques, fournies par les organismes vivants.

Ces solutions acquièrent, sous l'influence de divers sels, la propriété de se coaguler par la chaleur. Les expériences sur les solutions de colloïde amidobenzoïque ont été faites sur des solutions à 2 pour 100.

ACTION DES ACIDES

La solution du colloïde est précipitée par les acides chlorhydrique, azotique, tartrique et oxalique.

L'acide acétique en excès redissout le précipité qu'il a formé, et par addition de ferrocyanure de potassium, la solution laisse déposer des flocons.

L'acide azotique dissout à chaud le colloïde en le colorant en jaune ; cette coloration devient plus intense par addition de potasse, de soude ou d'ammoniaque.

ACTION DES BASES

L'*eau de chaux* en excès donne immédiatement un précipité ; si l'on ajoute un vingtième d'eau de chaux, la liqueur reste limpide ou présente une très faible opalescence. Mais elle a acquis la propriété de *se coaguler en une gelée épaisse par la chaleur*.

ACTION DES SELS

Le *chlorure de sodium*, en solution aqueuse très étendue, le *chlorhydrate d'ammoniaque*, le *sulfate de magnésie* à 1 pour 100, le sulfate de strontiane, les chlorures de potassium et de baryum, se comportent comme l'eau de chaux.

Ajoutés en quantité suffisante pour troubler légèrement la dissolution à froid, ils lui communiquent la faculté de se coaguler à chaud.

Les sels exercent leur action sur la température de coagulation et on observe les mêmes phénomènes qu'avec le blanc d'œuf. La coagulation commence vers 50 degrés ; le liquide à cette température devient opalescent, l'opalescence augmente et, entre 70 et 80 degrés, le coagulum se forme.

La température de la coagulation varie avec la proportion de sel minéral ajouté.

La dilution retarde la coagulation.

Le sulfate de soude, le nitrate de potasse, le nitrate de soude, l'acétate de soude, et l'acétate de potasse entravent l'action des sels coagulants.

L'acide carbonique n'a pas d'action sur les solutions du colloïde quand il est seul ; mais, même lorsqu'il n'y a en présence qu'une très faible quantité de sels coagulants, quantité insuffisante pour déterminer la coagulation, la présence de l'acide carbonique détermine cette coagulation, soit qu'on fasse passer ce gaz dans le colloïde avant ou après addition de la substance minérale.

Ce fait est à rapprocher des expériences d'Urbain et Mathieu, qui ont fait jouer un rôle au gaz carbonique dans la coagulation de l'albumine.

Remarquons que l'acide carbonique n'est point le seul agent de coagulation, il faut simultanément l'action des sels minéraux que renferment, à l'état naturel, les albuminoïdes retirés de l'organisme.

L'effet de la dilution est le même sur le colloïde amidobenzoïque que sur les albumines au point de vue de la faculté de la coagulation.

Le tableau suivant résume les expériences comparatives (Grimaux, *Bull. chim.*, t. XL, p. 80) :

SOLUTION D'ALBUMINE A 1 POUR 100.	SOLUTION DU COLLOÏDE AMIDOBENZOÏQUE
Ne se coagule pas par l'ébullition, devient opalescente.	Ne se coagule pas par l'ébullition, devient trouble après quelques minutes d'ébullition.
Précipite à chaud par l'addition de sel marin, de sulfate de chaux, de sulfate de magnésie, de chlorhydrate d'ammoniaque.	Idem.
Se coagule à chaud après saturation par un courant de gaz carbonique.	Après addition d'une quantité insuffisante de chlorure de sodium pour la coaguler, devient coagulable à chaud si on sature la solution par l'acide carbonique.
N'est pas précipité par l'acide acétique.	Est précipité par l'acide acétique.
Est précipité à froid par l'acide azotique.	Idem.
Le précipité est soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans le phosphate de soude.	Idem.
Est précipité par le tanin et les sels de mercure.	Idem.
Avec le sulfate de cuivre, donne un précipité qui se redissout dans la potasse avec une couleur violette.	Idem ; mais la solution potassique est plutôt bleue que violette.
Évaporée dans le vide, le résidu garde sa solubilité dans l'eau.	Idem.
Évaporée au bain-marie, le résidu devient insoluble.	Idem.
L'acide azotique à chaud colore le précipité en jaune.	Idem.

Caractère des solutions qui ont été chauffées.

Précipité par l'acide acétique.	Idem.
Le précipité est facilement soluble dans un excès d'acide acétique.	Difficilement soluble.
Précipité formé par l'acide carbonique à froid ; se redissout par l'action d'un courant d'air.	Idem.
La présence du phosphate de soude empêche la précipitation par l'acide carbonique.	

« Les recherches précédentes, dit M. Grimaux, montrent l'influence de la dilution sur les caractères des colloïdes azotés ; il me semble que dans l'étude des albuminoïdes naturels on n'a pas tenu assez compte des proportions d'eau et de matière solide, et peut-être est-ce à cette cause qu'on doit attribuer en partie les nombreuses contradictions que présente l'histoire des albuminoïdes.

« De plus, le parallélisme établi entre les réactions de l'albumine en solution diluée et du colloïde amidobenzoïque prouve que les albuminoïdes ne présentent rien de spécial et de mystérieux dans leurs propriétés ; les faits précédents montrent l'erreur des physiologistes, pour qui « *les substances qui ont une plus* « *grande importance pour la vie, les albumines, ne présentent plus le carac-* « *tère des combinaisons chimiques* » (Preyer, *Éléments de physiologie générale*).

« Mes recherches, ajoute M. Grimaux, prouvent, contrairement à cette assertion, que les albuminoïdes doivent leurs réactions complexes à leur caractère de corps colloïdaux ; ce sont des espèces chimiques ou des mélanges d'espèces qui, une fois sorties de l'organisme vivant, obéissent aux lois physico-chimiques. » (Grimaux, *Bull. chim.*, t. XL, p. 74.)

CLASSIFICATION DES MATIÈRES PROTÉIQUES

La considération des caractères physiques conduit à la classification la plus simple qu'on puisse appliquer aux matières protéiques. On divise ces corps en deux grandes classes :

1° Matières protéiques solubles dans l'eau ;
2° Matières protéiques insolubles dans l'eau.

Indiquons deux des classifications qui ont été données :

I

I. — MATIÈRES PROTÉIQUES SOLUBLES DANS L'EAU

Elles sont :

a. — COAGULABLES PAR LA CHALEUR SEULE :

Albumine et sérine.
Vitelline.
Globulines.
Hématocristalline.
Hydropisine.
Pancréatine.

b. — COAGULABLES PAR LA CHALEUR APRÈS ADDITION D'ACIDE ACÉTIQUE :

Paralbumine.
Métalbumine.

c. — MATIÈRES PROTÉIQUES NON COAGULABLES PAR LA CHALEUR :

Caséine du lait.
Légumine.
Albuminose.
Ichtidine.
Ferments solubles.

II. — MATIÈRES PROTÉIQUES INSOLUBLES DANS L'EAU

a. — SUBSTANCES INSOLUBLES DANS LA DISSOLUTION AQUEUSE DU SALPÊTRE ADDITIONNÉE D'UN MILLIÈME D'ACIDE CHLORHYDRIQUE :

Albumine coagulée.
Fibrine cuite.

b. — SUBSTANCE SOLUBLE DANS LA DISSOLUTION AQUEUSE DE SALPÊTRE :

Fibrine du sang.

c. — SUBSTANCES SOLUBLES DANS L'EAU SALPÊTRÉE ADDITIONNÉE D'UN MILLIÈME D'ACIDE CHLORHYDRIQUE :

Fibrine musculaire.
Gluten.

d. — SUBSTANCE SOLUBLE DANS L'ALCOOL :

Gluten.

e. — SUBSTANCES MAL DÉFINIES :

Ichtine.
Emydine.
Ichtuline.

Cette classification, comme on le voit, est assez imparfaite ; elle repose surtout sur les caractères analytiques qui servent à différencier entre elles ces différentes matières albuminoïdes.

II

Une seconde classification est la suivante :

I. — ALBUMINES

Cette classe comprend toutes les matières protéiques congénères de l'albumine du blanc d'œuf.

1° Albumine du blanc d'œuf.
2° Serine ou albumine du sérum.
3° Métalbumine.
4° Hydropisine.
5° Pancréatine.
6° Albumine végétale.

II

Ce groupe se divise de la façon suivante :

1° GLOBULINES :

Vitelline.
Myosine.
Subtance fibrinogène.
Paraglobuline ou globuline du sérum.
Substance fibrinoplastique.

2° CASÉINES ANIMALES :

Caséine du lait.
Caséine du sérum, dite encore paraglobuline.

3° CASÉINES VÉGÉTALES :

Gluten caséine.
Légumine.
Conglutine.

4° PREMIERS TERMES DE LA TRANSFORMATION DES ALBUMINOÏDES PAR LES RÉACTIFS ÉTENDUS.

1° *Protéinè ou albuminate:*

Acide-albumine.
Syntonine.
Hémiprotéine.

2° *Ferments solubles :*

Peptones.
Diastase, etc....

III. — SUBSTANCES INSOLUBLES DANS L'EAU, NE POUVANT ÊTRE DISSOUTES SANS TRANSFORMATION, ET NE SE SÉPARANT PAS DE LEURS SOLUTION SANS ALTÉRATION

Fibrines diverses.
Gluten fibrine.
Glutine.
Gliadine.
Mucédine.

IV. — ALBUMINES COAGULÉES

Albumines coagulées.

V. — ALBUMINOIDES CRISTALLISÉES

Caséine végétale cristallisée.
Hémoglobine.

VI. — MATIÈRES COLLAGÈNES

Tissus cellulaires.
Fibroïne de la soie.
Osséine.
Gélatine.
Tissus cartilagineux.
Chondrine.
Tissus élastiques.
Épidermose.
Spongine.
Émydine.
Ichtidine. Ichthuline.
Chinchioline.

VII. — SUBSTANCES NON CLASSÉES

Mucus.
Mucine.
Paralbumine.
Limacine.
Colloïdine.

C'est cette seconde classification qui sera suivie.

Pour la recherche et le dosage des matières albuminoïdes, voy. ENCYC. CHIM., t. IX, 2e sect., 2e fasc., par MM. Garnier et Schlagdenhauffen.

I

ALBUMINES

La classe des albumines comprend toutes les matières congénères de l'albumine des œufs.

Les principales variétés d'albumine sont :
L'*albumine du blanc d'œuf ;*
La *sérine* ou *albumine du sérum ;*
La *métalbumine ;*
L'*hydropisine ;*
La *pancréatine ;*
L'*albumine végétale.*

NOTIONS GÉNÉRALES SUR CES ALBUMINES

Ces albumines solubles se rencontrent dans le blanc d'œuf, dans le sérum du sang et dans les sucs de certains végétaux. Elles sont coagulées par la chaleur, par certains acides, mais non par l'acide acétique.

L'albumine soluble forme la partie principale du blanc d'œuf et du sérum

du sang. On la rencontre dans tous les liquides de l'organisme, dans le chyle (Nasse), dans la lymphe (Marchand et Colberg); on l'a trouvée dans le cerveau (Fremy), dans le pancréas (Cl. Bernard), dans les liquides musculaires (Weidenbusch), dans la liqueur amniotique (Vogt). Elle existe dans l'urine de sujets atteints de certaines affections du cœur, du poumon et du rein et dans le cas de maladies générales graves.

Les fèces contiennent aussi une assez grande proportion d'albumine (Harin et Penst).

L'albumine est toujours accompagnée de sels alcalins, ce qui peut faire penser qu'elle reste dissoute à l'état d'albuminate.

L'albumine des blancs d'œufs a été longtemps confondue avec une substance protéique analogue retirée du sérum. On a reconnu que ces deux substances ne sont pas identiques : l'albumine du sérum a été nommée *sérine* (Denis).

La différenciation des variétés d'albumine est due à Denis et à Hope-Seyler.

Il existe même, d'après MM. Fremy et Valenciennes, des différences assez sensibles entre l'albumine des œufs de différents oiseaux; ces différences ne permettent cependant pas d'assigner des noms spécifiques.

ALBUMINE DES ŒUFS.

PROCÉDÉS D'EXTRACTION

1° On bat le blanc d'œuf avec de l'eau pour briser les cellules dont il est formé. Les pellicules de ces cellules se déposent et on décante la solution aqueuse d'albumine. Cette solution contient en outre, des sels minéraux, chlorure de sodium, phosphate de chaux.

Il suffit, pour enlever la plus grande partie des sels solubles qui accompagnent l'albumine, de laver le blanc d'œuf ou le sérum desséchés avec une petite quantité d'eau froide; la liqueur qu'on obtient ainsi se comporte comme une solution de caséine. Elle ne coagule pas par l'ébullition; si on l'évapore, elle se recouvre d'une pellicule. Desséchée et calcinée, elle donne des cendres très alcalines, et composées en majeure partie de sel marin.

Le résidu de la lixiviation devient insoluble dans l'eau vers 35 degrés, fournit à la calcination des cendres composées de phosphate de chaux et d'une trace de phosphate de soude.

Ce résidu insoluble absorbe l'oxygène comme la fibrine humide.

Pour purifier l'albumine, Wurtz conseille le procédé suivant :

« On délaye le blanc d'œuf dans deux fois son volume d'eau, on passe cette solution à travers un linge afin de déchirer les cellules, on peut même recommencer cette opération plusieurs fois. On filtre; dans la liqueur filtrée on ajoute du sous-acétate de plomb, il se forme un abondant précipité que l'on recueille, et qu'on lave bien. On le délaye de façon à former une bouillie claire et on déplace l'albumine de son sel de plomb par un courant prolongé de gaz carbonique. On filtre, on enlève les dernières traces de plomb que pourrait renfer-

mer la liqueur, par quelques gouttes d'une solution d'acide sulfhydrique ; on chauffe avec précaution à 60 degrés, jusqu'à ce que la liqueur devienne trouble, les premiers flocons d'albumine coagulée entraînent tout le sulfure de plomb en se précipitant. La liqueur filtrée est évaporée dans de larges cristallisoirs plats à une température de 40 degrés. »

On ne peut obtenir la sérine par ce procédé, car son sel de plomb ne donne pas de sérine soluble par décomposition.

2° *Procédé Graham.* — D'après Graham, on obtient facilement par la dialyse des blancs d'œufs l'albumine pure.

Le résidu de l'évaporation constitue l'albumine soluble exempte de sels.

3° *Procédé de Lieberkühn.* — On prépare l'albumine coagulée pure de la façon suivante :

On mélange du blanc d'œuf avec son volume d'eau ; on filtre et on réduit de nouveau au volume primitif par évaporation à 40 degrés ; cette liqueur est mélangée avec une solution concentrée de potasse : le liquide se prend bientôt en une masse jaunâtre, élastique, translucide. On la divise en petits morceaux et on la lave à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus alcalines, en évitant le contact de l'air ; ensuite on la dissout dans l'eau bouillante, et finalement on précipite cette dissolution par l'acide acétique ou phosphorique. Ce précipité lavé ne contient plus de matières fixes en proportion appréciable.

PRÉPARATION DE L'ALBUMINE PURE.

On filtre le blanc d'œuf à travers de la toile, on étend la partie filtrée de trois fois son volume d'eau saturée de sulfate d'ammoniaque et on ajoute à ce liquide du sulfate d'ammoniaque jusqu'à saturation complète. L'albumine, les globulines, les globulinates sont précipités.

On lave ce précipité avec une solution saturée de sulfate d'ammoniaque, on ajoute de l'ammoniaque pour rendre la solution faiblement alcaline, on dissout le précipité dans l'eau et on dialyse cette solution (Mikaïloff).

Mais il importe de reconnaître qu'aucun procédé ne permet d'obtenir l'albumine à l'état de pureté absolue.

La dialyse y laisse toujours une quantité de sels s'élevant de 4 à 8 millièmes ; si elle est complètement débarrassée de substances fixes, comme dans le procédé de Wurtz, elle retient une certaine quantité d'acide acétique combiné (Grimaux).

PRÉPARATION INDUSTRIELLE DE L'ALBUMINE DES ŒUFS

On casse les œufs et on sépare avec soin le jaune du blanc. En hiver et au printemps, quand les œufs sont bien frais et quand la température est peu

élevée, il est bon, avant de mettre le blanc à dessécher, de le laisser reposer, suivant la température de deux à six jours. Le blanc devient ainsi moins gélatineux. On prend encore la précaution, avant de le mettre à sécher, de le battre pendant quelques minutes avec une spatule en bois et de le passer à travers un linge pour retenir les germes et les impuretés. La dessiccation se fait sur des plaques de zinc, posées horizontalement sur des claies en bois, dans un local où l'on peut établir une ventilation convenable en amenant la température à 30 ou 35 degrés; il ne faut pas dépasser 35 degrés.

Avant de mettre les blancs sur les plaques, on a soin de passer sur celles-ci un linge légèrement graissé; cette opération a pour but de permettre à l'albumine, une fois sèche, de se détacher facilement. On ne renouvelle ce graissage que quand l'albumine paraît ne plus se détacher facilement et qu'elle tend à rester adhérente au zinc.

L'albumine bien desséchée doit être très friable. On met sur chaque plaque un demi-litre à 1 litre de blancs d'œufs. La dessiccation doit se faire, si le local est convenable, en deux ou trois jours.

Les plaques de zinc, formant cuvettes, ont, pour le mieux, les dimensions suivantes : 48 centimètres de longueur, 35 centimètres de largeur, 3 centimètres de hauteur. Le zinc lui-même a 1 millimètre d'épaisseur.

Vingt-quatre douzaines d'œufs donnent 6 litres de blanc, 4 litres de jaune, et, après dessiccation, 14 pour 100 du poids du blanc d'œuf en albumine.

Les mois les plus favorables à la fabrication de l'albumine sont ceux de mars, avril et mai. Dans les mois d'été, les œufs augmentent de prix et les jaunes sont plus gros aux dépens des blancs (*Moniteur scientifique*, t. III, p. 157).

On a essayé de retirer l'albumine du sérum du sang; mais il est difficile de l'obtenir non colorée en rouge brun par les globules rouges entraînés.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

L'albumine, à l'état solide, constitue une masse transparente, amorphe, fendillée, presque incolore et sans saveur.

A l'incinération elle laisse un résidu insignifiant, sans action sur le papier de tournesol.

Lorsqu'on traite par l'eau l'albumine desséchée et pulvérisée, elle se dissout en partie, surtout si l'eau est un peu chaude; mais elle laisse toujours un résidu notable.

La solution d'albumine dans l'eau est visqueuse et présente toujours une réaction acide (Wurtz). Cette réaction faiblement acide paraît être propre à l'albumine pure, et non à la solution d'albumine ordinaire.

Le blanc d'œuf, desséché dans le vide, donne environ 13 pour 100 de résidu insoluble dans l'eau (Chevreul).

La solution d'albumine commence à devenir trouble à 59°,5; de 61 à 74 degrés il se forme des flocons dans la liqueur; à une température supérieure le tout se prend en masse.

M. Gautier a séparé du blanc d'œuf diverses albumines se coagulant à des températures différentes.

Lorsque la dissolution d'albumine est très diluée, par ébullition, elle ne fait que se troubler.

Solubilité. — On peut se demander si l'albumine est en dissolution dans l'eau grâce à sa solubilité propre, ou à la faveur des traces d'alcalis et de sels alcalins.

Berzelius considérait l'albumine comme soluble par elle-même.

Vers 1850, les chimistes allemands contestèrent cette propriété et prétendirent qu'elle n'était maintenue en dissolution qu'à la faveur des alcalis ou des sels alcalins.

Wurtz, à la suite de ses premières expériences sur l'albumine du blanc d'œuf, s'était rangé à l'opinion de Berzelius (Graham, *Ann. phys. chim.* [8], t. I, XV, p. 192). Aronstein, Gautier, Schmidt, établirent que l'albumine peut rester en dissolution dans une liqueur complètement privée de sels par la dialyse.

L'albumine, simplement desséchée, se dissout presque complètement dans l'eau surtout si elle est tiède; cette solution est toujours visqueuse et produit une mousse légère et blanche par agitation prolongée.

Le tableau suivant indique la proportion d'albumine contenue dans les dissolutions aqueuses en fonction, soit de la densité, soit du degré indiqué par l'aréomètre de Baumé.

DENSITÉS DES SOLUTIONS D'ALBUMINE A 15 DEGRÉS.

Albumine pour 100.	Degré aréom. de Baumé.	Densité.
1	0,37	1,0026
2	0,77	1,0054
3	1,12	1,0078
5	1,85	1,0130
10	3,66	1,0261
15	5,32	1,0380
20	7,06	1,0515
25	8,72	1,0644
30	10,42	1,0780
35	13,12	1,0919
40	13,78	1,1058
45	15,48	1,1204
50	17,16	1,1352
55	18,90	1,1511

Pouvoir rotatoire. — L'albumine du blanc d'œuf et l'albumine du sérum devient à gauche le plan de polarisation (Bouchardat).

Ce pouvoir rotatoire est modifié par la présence des acides et des alcalis.

D'après Hoppe-Seyler, les chiffres suivants expriment le pouvoir rotatoire de ces albumines pures :

Albumine du sérum.......... $[\alpha]^D = -56°$.
Albumine du blanc d'œuf...... $[\alpha]^D = -35°,5$.

L'acide chlorhydrique ajouté au blanc d'œuf en petite proportion, jusqu'au moment où il formerait un précipité, élève le pouvoir rotatoire de l'albumine du blanc d'œuf d'environ 2 degrés. Il devient 37°,7.

La potasse élève le pouvoir rotatoire de l'albumine jusqu'à 47°,7 ; mais au bout de quelque temps de contact, il décroît.

L'acide acétique élève le pouvoir rotatoire de l'albumine du sérum jusqu'à 71 degrés. Suivant M. Haas, le pouvoir rotatoire de l'albumine dialysée est $[\alpha]_D = -38°,14$.

L'albumine coagulable à 63 degrés a pour pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]j = -43°;$$

celle coagulable à 74 degrés offre un pouvoir rotatoire égal à :

$$[\alpha]j = -26°$$

(Gautier, *Bull. Soc. chim.* [2], t. XIV, p. 177 et t. XXII, p. 51).

D'après Haas, on a pour l'albumine d'œuf :

$$[\alpha]j = -38°,08;$$

pour l'albumine du sérum :

$$[\alpha]j = -55° \text{ à } -62°,7;$$

pour l'albuminate de sodium :

$$[\alpha]j = -55°.$$

Pouvoir diffusif : dialyse. — Le pouvoir diffusif de l'albumine est très faible.

Une solution de 2 grammes d'albumine dans 50 grammes d'eau n'a laissé passer en onze jours que 52 milligrammes de matière (Graham). Graham conclut de cette expérience que l'albumine est deux fois et demie moins diffusible que la gomme et mille fois moins que le chlorure de sodium.

L'albumine du blanc d'œuf et l'albumine du sérum laissent passer à la dialyse la plus grande partie de leurs sels ; mais jamais on ne peut obtenir par ce procédé l'albumine exempte de cendre. L'albumine obtenue dans le plus grand état de pureté par ce procédé laisse encore à l'incinération quelques millièmes pour 100 de phosphates alcalino-terreux.

La nature de la cloison du dialyseur fait varier le pouvoir diffusif de l'albumine.

On a pu obtenir, au bout de quelques jours, une diffusion de 1 à 2 pour 100 d'albumine à travers un parchemin épais.

Une cloison formée d'une feuille mince de gélatine en laisse passer au bout de six à huit heures 15 à 20 pour 100, si on renouvelle assez souvent l'eau du dialyseur.

A la température de 40 degrés, la diffusion se fait plus rapidement, quelle que soit la cloison.

D'après M. Haas (*Chem. centralb.*, 1876, p. 755, 811, 824), la dialyse n'élimine pas tous les sels minéraux qui accompagnent l'albumine, soit dans les blancs d'œufs, soit dans le sérum. Il reste 1 pour 100 de cendres, même après la dialyse.

A la fin de la dialyse, l'albumine présente une réaction acide, même lorsqu'on a eu soin de la dissoudre auparavant dans un alcali.

Coagulation de l'albumine. — L'albumine se coagule sous l'influence de la chaleur. Cette coagulation répond à un phénomène complexe et doit être étudié parmi les phénomènes d'ordre chimique. L'albumine pure ne paraît point coagulable par la chaleur.

On doit admettre que l'albumine est coagulable par la chaleur, même en l'absence presque complète de sels; car, si l'on porte à l'ébullition une solution d'albumine dialysée, elle se trouble fortement ou précipite.

La précipitation de l'albumine par les acides est indépendante du degré de concentration du réactif et de la solution.

Le contraire a lieu pour la précipitation de l'albumine par les sels.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Action de la chaleur sur une solution d'albumine. — On a dit que l'albumine pure est incoagulable par la chaleur (Aronstein); en fait, une solution d'albumine pure devient simplement opalescente par l'ébullition. Une addition de sel alcalin détermine la formation d'un précipité floconneux.

L'acide acétique lui communique aussi cette propriété; mais, ajouté en excès, il redissout ces flocons, probablement en les transformant en syntonine ou en acide-albumine. Certains corps neutres facilitent la coagulation par la chaleur; on la détermine même à froid. Le coagulum peut présenter les mêmes propriétés que celui formé par la chaleur, ou des propriétés différentes, ce qui oblige à indiquer ici quelques-uns de ces cas de coagulation.

L'alcool fort, ajouté en grand excès, précipite l'albumine en la coagulant; si l'on n'emploie que l'alcool faible et en petite quantité, l'albumine précipitée peut se redissoudre dans l'eau; mais, dans le cas où l'on ajoute de l'alcool à une dissolution de façon à la rendre seulement opaline, la liqueur se prend en gelée au bout de quelque temps; cette gelée se liquéfie par la chaleur. En présence des alcalis, l'albumine peut être maintenue en dissolution dans l'alcool (Scherer).

L'éther, agité avec une solution d'albumine, n'en coagule que très peu; mais, si la solution est concentrée, elle s'épaissit et paraît souvent coagulée (Lieberkühn).

La créosote et l'aniline la coagulent.

La présure ne produit aucun effet sur elle.

L'albumine coagulée est, quand elle est humide, blanche, opaque et élastique; elle rougit le tournesol.

Lorsqu'elle a été desséchée, elle est jaune, cassante, et susceptible d'absorber une assez grande proportion d'eau en se gonflant.

Chauffée avec l'eau sous pression, elle se liquéfie. Le liquide ainsi formé n'est pas coagulable par la chaleur.

Avec les alcalis, elle forme des albuminates qui sont décomposés par les acides avec précipitation de la matière organique insoluble.

Elle s'unit à quelques acides pour former des combinaisons solubles dans l'eau, insolubles dans l'eau acidulée par l'acide qui entre en combinaison avec l'albumine.

L'albumine précipitée de ses dissolutions par l'action de la chaleur retient toujours un peu de phosphates.

Action de l'oxygène. — L'oxygène de l'air n'agit pas sur l'albumine du sérum et sur l'albumine du blanc d'œuf comme sur la fibrine humide.

Lorsqu'on abandonne de l'albumine dans une atmosphère d'oxygène, sur la cuve à mercure, le volume de l'oxygène ne diminue pas ; il n'y a pas oxydation de l'albumine, sa surface se recouvre d'une mince pellicule analogue à celle qui se forme sur le lait porté à l'ébullition.

Suivant Schérer, les sels solubles (et surtout le sel marin) qui se rencontrent toujours en proportion assez considérable dans les albumines non purifiées, entraveraient l'action de l'oxygène. L'albumine privée de ces sels se comporte en effet à la façon de la fibrine en présence de l'oxygène.

Lorsqu'on chauffe l'albumine avec un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, on obtient les hydrures d'acétyle, de propionyle, de butyryle, de benzoïle, ainsi que les acides correspondants et les acides formique, valérique et caproïque.

Les mêmes produits se forment à peu près quand on oxyde l'albumine par le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique.

L'eau oxygénée n'est pas décomposée par l'albumine.

Action du chlore et du brome. — Le chlore précipite la solution d'albumine.

Knop a étudié l'action du brome sur l'albumine en opérant de la façon suivante :

On dissout 150 parties de brome dans 200 d'acide bromhydrique ou chlorhydrique. On met en contact avec ce mélange pendant un jour 100 parties d'albumine pulvérisée et sèche ; on chauffe pendant quelques heures au bain-marie. La masse devient épaisse ; on ajoute 200 centimètres cubes d'alcool absolu, et on distille au bain-marie ; il passe surtout du bromure d'éthyle et de l'alcool bromé.

On ajoute ensuite 1 litre 1/2 d'eau et quelques lames de zinc platiné ; il se sépare bientôt un peu de graisse et de l'oxybutyrate de zinc. On filtre, on évapore ce liquide jusqu'à consistance d'un sirop, et on y ajoute 1 litre 1/2 d'alcool absolu bouillant, qui précipite un sel de zinc dont la formule est :

$$\text{Éq...}\ C^{30}H^{27}Br^2Az^3Zn^4O^{20}.$$
$$\text{At...}\ C^{15}H^{27}Br^2Az^3Zn^2O^{10}.$$

L'acide nommé acide bromo-dioxyleucine-ammotyrosobromhydrique est :

$$\text{Éq...}\ C^{30}H^{27}Br^{2}Az^{3}O^{16}.$$
$$\text{At...}\ C^{15}H^{27}Br^{2}Az^{3}O^{8}.$$

Cet acide renferme les groupes :

$$\text{At...}\ H^{2}O.AzH^{3}.(C^{6}H^{12}BrAzO^{2} + O^{2})\ \text{(Bromoxyleucine)}$$
$$\text{et At...}\ C^{4}H^{10}BrAzO^{3}\ \text{(Bromotyrosine).}$$

Cette constitution est déduite des produits obtenus par l'ébullition de cet acide avec l'eau de baryte.

L'acide non azoté a donné un sel de calcium dont la formule est :

$$\text{Éq...}\ C^{10}H^{14}Br^{2}Ca^{4}O^{12} = (C^{4}H^{6}O^{2})^{2} + 2\,BrH + 4\,CaO + C^{2}O^{4}.$$
$$\text{At...}\ C^{5}H^{14}Br^{2}Ca^{2}O^{6} = (C^{2}H^{6}O)^{2} + 2\,BrH + 2\,CaO + CO^{2}.$$

De ces recherches l'auteur déduit :

Albumine d'œuf disulfurée.

Nitrile oxalique............	$CAz.$	(at.)
Imidogène..................	$AzH.$	
Leucine....................	$C^{6}H^{13}AzO^{2}.$	
Tyrosine...................	$C^{9}H^{11}AzO^{3}.$	
	$C^{16}H^{25}Az^{4}O^{5}$	(?)

Acide bromé.

Eau.......................	$H^{2}O.$
Ammoniaque..............	$AzH^{3}.$
Bromodioxyleucine.........	$C^{6}H^{12}BrAzO^{2} + O.$
Bromotyrosine............	$C^{9}H^{10}BrAzO^{3}.$
	$C^{15}H^{27}Br^{2}Az^{3}O^{8}.$

Du travail de Knop, il ne ressort que ceci : l'albumine, sous l'influence du brome, se dédouble en 2 molécules, l'une ayant une certaine relation avec la leucine, l'autre avec la tyrosine.

Action du cyanogène. — Lorsqu'on dirige un courant de cyanogène dans une solution d'albumine, peu à peu il se sépare une petite quantité d'un corps floconneux qui se redissout lorsqu'on continue à faire passer le courant de cyanogène jusqu'à saturation.

Les produits formés dans cette réaction sont différents suivant la proportion de cyanogène et d'albumine.

On obtient ainsi, comme produits définis, la cyanalbumine et l'oxamoïdine.

La cyanalbumine, dont la composition est représentée par la formule :

$$C^{80}H^{144}Az^{26}SO^{38} = C^{72}H^{112}Az^{18}SO^{22} + 4C^{2}Az^{2} + 16H^{2}O.$$

Ce corps se décompose spontanément à froid au contact de l'eau ; il se forme de l'acide cyanhydrique et de l'oxalate d'ammoniaque. Les alcalis concentrés le dédoublent complètement en tyrosine et leucine.

Lorsqu'on fait agir sur la cyanalbumine une solution étendue et bouillante de soude, on obtient par précipitation de la liqueur, au moyen de l'acide acétique, une substance jaune-serin, la *cyalbidine*, dont la composition élémentaire est :

C................	= 50,7
H................	= 6,4
Az................	= 18,1
S................	= 1,3

Elle se dissout avec fluorescence dans les solutions alcalines. L'auteur représente la composition de ce corps par :

$$C^{76}H^{112}Az^{22}SO^{22} = C^{72}H^{112}Az^{18}SO^{22} + 2C^{2}Az^{2} + O^{4}.$$

L'*oxamoïdine* a pour formule :

$$C^{14}H^{23}Az^{11}O^{10}.$$

La soude bouillante dédouble ce composé en produits divers, parmi lesquels dominent l'ammoniaque et l'acide oxalique (Loew, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XVI, p. 60).

Les formules données par M. Loew semblent problématiques. On peut en tirer les conclusions suivantes :

1° L'albumine peut fixer le cyanogène, en même temps qu'elle fixe les éléments de l'eau ;

2° Les produits formés perdent du cyanogène sous l'influence de la soude.

ACTION DES ACIDES

La plupart des acides minéraux déplacent l'albumine de ses combinaisons et la précipitent à l'état coagulé. Tels sont les acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique, métaphosphorique, etc.

L'acide sulfurique concentré coagule immédiatement les solutions d'albumine par suite de l'élévation de température qu'il produit.

L'acide sulfurique dilué ne précipite les solutions d'albumine qu'au bout de quelque temps.

L'albumine coagulée par son contact avec l'acide sulfurique ne renferme pas

cet acide à l'état de combinaison, car les lavages prolongés le lui enlèvent totalement. L'acide sulfoprotéique de Mulder n'existe donc point.

L'acide chlorhydrique précipite l'albumine de ses solutions ou de ses combinaisons.

Suivant Mulder, le précipité serait une combinaison spéciale qu'il appelle acide chloroprotéique, contenant 3,7 pour 100 d'acide chlorhydrique. Mais l'existence de ce produit n'est pas suffisamment établie.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'albumine en prenant une belle coloration bleue ou violette; portée à l'ébullition, cette solution brunit au contact de l'air.

Suivant Mulder, il se produit dans cette réaction du chlorhydrate et de l'ulmate d'ammoniaque.

D'après Bopp, on obtient du chlorhydrate d'ammoniaque, de la tyrosine, de la leucine, une matière brune non déterminée, prise par Mulder pour de l'ulmate d'ammoniaque, et une matière dont les propriétés décrites par l'auteur se rapprochent de celles du glycocolle.

De ces faits, il résulte que les acides peuvent ou coaguler l'albumine, ou s'y combiner, ou donner des produits spéciaux; tel est, par exemple, le cas de l'action de l'acide chlorhydrique.

Rôle des acides dans la coagulation de l'albumine. — L'acide nitrique, l'acide phosphorique tribasique ordinaire, l'acide acétique, l'acide tartrique, la plupart des acides organiques, ne coagulent pas les solutions d'albumine étendues.

Délayée dans l'acide tartrique ou citrique, l'albumine desséchée se gonfle en se transformant en albumine coagulée, pouvant céder tout l'acide qu'elle contient par des lavages prolongés.

A chaud, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide phosphorique tribasique dissolvent l'albumine coagulée.

L'acide arsénieux ne se combine pas avec l'albumine, lorsqu'on mélange ces deux dissolutions, puisqu'on les coagule par la chaleur; on peut, par des lavages prolongés, enlever tout l'acide arsénieux au coagulum.

Si l'on ajoute à une solution assez concentrée d'albumine une très petite quantité d'acide acétique, de façon à saturer tout juste l'alcali, et qu'on étende ensuite de beaucoup d'eau, il se précipite des flocons d'albumine. Si on recueille ces flocons, on peut constater qu'ils se dissolvent avec facilité dans une solution de salpêtre ou de sel marin. Cette solution est coagulable par la chaleur (Scherer).

L'albumine purifiée par le procédé de Wurtz étant mise en dissolution et coagulée par la chaleur, si on sépare le liquide du coagulum et qu'on l'évapore, on obtient un résidu de saveur amère dont le poids s'élève de 0,5 à 0,7 pour 100 de celui de la matière coagulée. Il est très riche en soufre.

MM. Mathieu et Urbain (*Compt. rend.*, t. LXXVII, p. 706), ayant retiré de l'albumine au moyen de la pompe à mercure, de l'acide carbonique, de l'azote, et de l'oxygène en quantités assez notables, constatèrent que l'albumine ainsi privée de gaz, devenait incoagulable par la chaleur seule. Ils attribuèrent

alors à l'acide carbonique un rôle important dans la coagulation des matières albuminoïdes.

M. Gautier (*Bull. Soc. chim.* [2], t. XXII, p. 51) conteste l'influence attribuée par MM. Mathieu et Urbain à l'acide carbonique dans la coagulation de l'albumine.

M. Schutzenberger n'a pu davantage confirmer les expériences de ces deux chimistes.

Le blanc d'œuf, battu avec son volume d'eau, filtré à travers un linge fin et séché en couches minces au soleil ou dans une étuve chauffée de 30 à 40 degrés, laisse, après une exposition de cinq à six jours à la lumière diffuse, un résidu entièrement soluble dans l'eau et non coagulable par la chaleur.

L'addition d'un acide faible (CO^2, ou acide acétique) lui rend la propriété de se coaguler (Monnier, *Bull. Soc. chim.* [2], t. XI, p. 470).

D'après M. Gautier, le blanc d'œuf séché à basse température perd son aptitude à la coagulation et la reprend sous l'influence du gaz carbonique.

La coagulation de l'albumine se fait sans perte sensible.

L'eau mère de l'albumine coagulée renferme de 0,5 à 0,7 pour 100 d'un résidu soluble de couleur jaunâtre, de saveur amère (Schutzenberger, *Bull. chim.*, t. XXIII, p. 172).

Combinaisons de l'albumine avec les acides. — G. Stillingflect-Johnson (*Chem. Soc. Journ.* [2], t. XII, p. 734) a préparé des corps qu'il considère comme des combinaisons de l'albumine avec les acides, en plaçant l'albumine dans le diaphragme d'un dialyseur, et en déposant celui-ci dans un vase contenant la solution de l'acide que l'on veut combiner à l'albumine. La plupart de ces combinaisons sont gélatineuses; elles sont généralement insolubles dans les acides.

Action de l'acide chlorhydrique.—Lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique sur les albuminoïdes, on obtient divers composés, parmi lesquels l'*élastine.*

Élastine.

Pour obtenir l'élastine, on divise en petits fragments le ligament cervical du veau; on fait bouillir pendant trois à quatre jours avec de l'eau, puis avec de la potasse à 1 pour 100 et avec de l'acide acétique à 10 pour 100; on laisse ensuite digérer à froid pendant vingt-quatre heures avec de l'acide chlorhydrique à 5 pour 100; on fait bouillir de nouveau avec de l'eau, on épuise par l'alcool à 95 pour 100, puis par l'éther; on pulvérise alors la masse séchée et on la soumet pendant quinze jours à l'épuisement par l'éther. On obtient enfin une poudre jaunâtre, renfermant encore une petite quantité de cendres et donnant à l'analyse les chiffres suivants :

C.	54,32
H.	6,99
Az.	16,74

Pour opérer le dédoublement de l'élastine, Horbaczewski fait bouillir pendant soixante-douze heures 500 grammes de ce corps avec 1 litre d'acide chlorhydrique, 1 litre d'eau et 25 grammes de chlorure d'étain. Il obtient ainsi une dissolution complète. On a constaté qu'il ne se forme dans ces conditions ni acide gras, ni aucun acide susceptible d'être entraîné par la vapeur d'eau surchauffée.

Il se produit un peu d'ammoniaque, soit 0,7 pour 100 de l'élastine mise en expérience.

Il se forme, en outre, les produits suivants :

Glycocolle ;

Leucine ;

Acide amidovalérianique ;

Tyrosine, et des composés présentant les propriétés et la composition des *leucéines* de M. Schutzenberger (J. Horbaczewski).

Action de l'acide iodhydrique. — Lorsqu'on soumet l'albumine à l'action de l'acide iodhydrique, tel que l'a indiqué M. Berthelot (*Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 191), sa molécule complexe est dédoublée en :

Ammoniaque ;

Carbures forméniques liquides, commençant à bouillir à 70 degrés ;

Hydrogène sulfuré (faible proportion).

Action de l'acide azotique.—Par l'action de l'acide nitrique sur les matières protéiques en général et sur l'albumine en particulier, on obtient comme produit principal l'*acide xanthoprotéique* (Mulder).

On purifie ce corps par des lavages à l'eau et à l'alcool bouillants, dans lesquels il est insoluble.

ACIDE XANTHOPROTÉIQUE.

Formation. — Il résulte de l'action de l'acide azotique sur l'albumine.

Propriétés. — L'acide xanthoprotéique est jaune orangé, non cristallisé, inodore, sans saveur ; il rougit fortement les papiers réactifs. Soumis à l'action de la chaleur, il charbonne sans se fondre et répand l'odeur de corne brûlée.

L'acide xanthoprotéique se dissout dans les acides concentrés ; l'eau précipite de ses dissolutions une combinaison de l'acide xanthoprotéique avec l'acide dans lequel il était dissous. Ces combinaisons perdent leur acide par un lavage prolongé à l'eau.

Les alcalis dissolvent l'acide xanthoprotéique en le colorant en rouge foncé. L'acide est précipité par neutralisation.

Bouilli avec la potasse caustique concentrée, l'acide xanthoprotéique laisse dégager une partie de son azote à l'état d'ammoniaque.

L'acide xanthoprotéique ne fait point explosion.

L'analyse élémentaire de l'acide xanthoprotéique a donné :

	Mulder.	V. der Pant. Moyenne de 11 analyses.
	—	—
Carbone........	50,78	50,0
Hydrogène......	6,60	6,3
Azote...........	14,00	14,7
Soufre..........	»	1,3
Oxygène........	»	»

Mulder représente la formule de l'acide xanthoprotéique par $C^{34}H^{26}Az^4O^{14}$.

Sels de l'acide xanthoprotéique.

Mulder considère l'acide xanthoprotéique comme bibasique.

Les xanthoprotéates ont généralement une belle couleur rouge, ils ne sont point explosifs et ne sont point cristallisés.

Le *xanthoprotéate d'ammoniaque* est rouge; il perd son ammoniaque à 140 degrés.

Les *xanthoprotéates de potasse et de soude* sont d'une belle couleur rouge.

Le *xanthoprotéate de baryte* est rouge, très soluble dans l'alcool et l'éther; il renferme 12,9 pour 100 de baryte (Van der Pant).

Le *xanthoprotéate de chaux* ressemble au précédent.

Le *sous-xanthoprotéate de chaux* s'obtient en traitant le xanthoprotéate neutre par un excès d'eau de chaux. Il est coloré en jaune et insoluble dans l'eau.

Les *xanthoprotéates de fer* et *de cuivre* sont orangés, insolubles; ils deviennent rouges par dessiccation.

Le *xanthoprotéate de plomb* s'obtient en mélangeant la solution de xanthoprotéate d'ammoniaque avec une solution d'acétate de plomb; c'est un précipité jaune, devenant rouge par dessiccation. Il renferme 14 pour 100 d'oxyde de plomb (Van der Pant).

L'action de l'acide nitrique a été reprise plus récemment par Loew, qui a fait réagir cet acide en présence d'acide sulfurique.

Action de l'acide azotique en présence d'acide sulfurique. — O. Loew (*Jour. für prakt. Chem.* [2], t, III, p. 80) a obtenu par l'action de l'acide nitrique sur l'albumine quelques résultats intéressants :

On traite 30 grammes d'albumine sèche et en poudre par 90 grammes d'acide nitrique fumant, additionné de 270 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. On maintient le mélange à la température ordinaire en le remuant bien. L'albumine se dissout peu à peu sans dégagement de vapeurs nitreuses, et fournit une solution limpide.

Après dix heures de contact, on traite le liquide par quinze fois son volume d'eau; on filtre pour séparer les flocons qui se produisent, et on les lave à l'eau

froide, puis à l'eau chaude ; on sèche à la température ordinaire, puis à 100 degrés.

On obtient, de cette façon, une poudre jaune, un peu amère, insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides étendus. Elle est soluble dans les alcalis, en donnant une liqueur rouge, et peut être précipitée à nouveau de ces solutions sans décomposition, par saturation au moyen des acides.

Ce corps serait l'*acide hexanitrosulfonique* de l'albumine. Il aurait pour formule :

$$\text{At}\ldots\ C^{72}\left\{\begin{matrix} H^{101} \\ (AzO^2)^6 \\ SO^3.H \end{matrix}\right\} Az^{18}SO^{22},$$

formule différant de celle de Lieberkuhn par H^4 en moins.

Cet acide, dissous dans l'ammoniaque et traité par l'hydrogène sulfuré, se réduit. La liqueur, séparée par filtration de l'excès de soufre précipité, traitée par l'acide acétique, fournit un précipité qui, lavé à l'eau et à l'alcool, est une poudre jaune brunâtre qui serait l'acide sulfonique de l'hexamido-albumine :

$$C^{72}\left\{\begin{matrix} H^{101} \\ (AzH^2)^6 \\ SO^3.H \end{matrix}\right\} Az^{18}S.O^{22}.$$

Ce composé a une saveur fade; il se dissout bien dans les alcalis même étendus.

Traité à chaud par les alcalis, il est décomposé et il dégage une proportion considérable d'ammoniaque.

Dans l'ammoniaque, il se gonfle avant de se dissoudre.

L'acide nitrique le dissout, en dégageant beaucoup de vapeurs nitreuses.

Les acides concentrés le dissolvent.

Le réactif de Millon se comporte avec ce composé comme avec les matières albuminoïdes.

Action de l'acide azotique fumant. — On traite l'albumine, en poudre fine, par seize fois son poids d'acide nitrique monohydraté bien refroidi.

Après dix à quinze minutes de contact, on verse la masse gélatineuse dans une grande quantité d'eau et on lave le coagulum avec un grand excès d'eau. Le produit obtenu est jaune clair et sans saveur. On le laisse, à une température inférieure à 10 degrés, plusieurs heures en contact avec de l'acide nitrique fumant; l'eau ajoutée en excès précipite alors un produit qu'on lave longtemps à l'eau : c'est l'*oxytrinitroalbumine :*

$$\text{At}\ldots\ C^{72}H^{100}\left\{\begin{matrix} (AzO^2)^3 \\ (OH)^2 \end{matrix}\right\} Az^{18}SO^{27},$$

corps jaune foncé sans saveur.

Il est soluble sans décomposition dans les alcalis étendus, en formant une liqueur jaune rougeâtre ; les acides le reprécipitent de ces solutions. En solution dans l'acide chlorhydrique concentré, il résiste à une ébullition prolongée.

Action de l'acide sulfurique. — On traite l'albumine par quinze fois son poids d'acide sulfurique concentré; on précipite par l'eau, on lave le précipité à l'eau, puis à l'alcool; pour le purifier, on le dissout dans la soude étendue, on le précipite de nouveau par l'acide acétique, et on le sèche.

Le corps ainsi obtenu constitue un acide sulfonique de l'albumine :

Éq... $C^{144}H^{107}(S^2O^6H)Az^{18}S^2O^{44}$.
At... $C^{72}H^{107}(SO^3H)Az^{18}SO^{22}$.

C'est une poudre blanche, sans odeur ni saveur, insoluble dans les acides étendus, soluble dans les alcalis (Loew, *Journ. für prakt. Chem.* [2], V, p. 433).

Action de l'eau régale. — Dans l'action de l'eau régale sur l'albumine on obtient des produits chlorés en opérant de la façon suivante :

On dissout l'albumine (ou substance protéique quelconque), dans de l'acide nitrique fumant, et on filtre sur un tampon d'amiante ou de verre.

On mélange la liqueur filtrée et chaude avec son volume d'acide chlorhydrique très concentré, puis on distille lentement.

L'excès des acides passe avec une certaine quantité d'une huile jaunâtre qui tombe à la partie inférieure de la liqueur distillée. Il se sépare pendant la distillation une matière jaunâtre amorphe; mais cette matière est attaquée et transformée, il passe de nouveau des gouttelettes huileuses et il reste dans la cornue un sirop limpide dont la proportion varie avec le degré de concentration des acides employés.

Il ne faut pas employer un trop grand excès d'acides chlorhydrique et nitrique, car l'action serait trop énergique et on obtiendrait très peu de produits non volatils. Dans ce cas, on constate la présence d'une petite quantité de cristaux dans la portion distillée et le résidu de la cornue contient une notable quantité d'acide oxalique.

1° Portion distillée. — Il n'y a guère d'intéressant dans cette partie que l'huile formée pendant la réaction, Muhlhaeuser la nomme chlorazol.

Cette huile est fluide, d'une odeur très vive, non désagréable, sa densité est égale à 1,555. Elle possède une réaction acide, elle est presque insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool.

Elle ne distille pas à feu nu sans décomposition, mais elle distille aisément sans décomposition dans un courant de vapeur d'eau.

Portée brusquement à une température élevée, elle détone très violemment.

Cette huile est très vénéneuse; quelques gouttes mises dans la gueule d'un chien le suffoquent et le tuent en quelques instants.

L'analyse élémentaire du chlorazol a donné à Muhlhaeuser :

				Calculé.
Carbone..........	18,91	19,08	19,44	19,23
Hydrogène........	1,72	2,27	2,90	1,20
Azote............	11,2	»	»	11,22
Chlore...........	40,19	45,43	44,98	42,68
Oxygène..........	»	»	»	25,65

On remarque des différences notables entre ces analyses.

Cela n'empêche point Muhlhaeuser d'en tirer la formule $C^8H^3Cl^3(AzO^4)^2$ pour le chlorazol.

La décomposition du chlorazol commence à 104 degrés; il se produit des vapeurs rutilantes; il passe, comme produit principal, une huile présentant les caractères du chlorazol, laquelle est accompagnée d'autres produits plus volatils non étudiés par l'auteur. On recueille cette huile, on la purifie par des lavages, puis par distillation dans la vapeur d'eau. Sa densité est égale à 1,628 : elle a donné à l'analyse élémentaire (Muhlhaeuser) :

						Calculé.
Carbone.......	14,15	12,77	13,05	13,08	13,98	13,44
Hydrogène....	2,05	1,19	1,51	1,51	1,72	1,12
Chlore........	56,24	56,88	»	»	»	59,66
Azote.........	»	»	»	»	»	7,84
Oxygène......	»	»	»	»	»	17,81

Muhlhaeuser, malgré le désaccord complet de ses analyses, assigne à la nouvelle huile la formule $C^4H^2Cl^3(AzO^4)$.

On voit donc que le composé appelé chlorazol par l'auteur et analysé par lui ne doit être qu'un mélange de divers produits.

Quoi qu'il en soit, il se forme dans la réaction de l'eau régale sur les albuminoïdes un composé mal étudié par Muhlhaeuser, qui ressemble beaucoup par ses propriétés à la chloropicrine (chlorure de nitréthyle chloré).

2° Substance fixe. — La substance principale, formant le résidu non volatil de la cornue, constitue un acide spécial. On la purifie par un lavage prolongé à l'eau distillée, dans laquelle elle est fort peu soluble. On obtient un produit rougeâtre ayant la consistance de la térébenthine.

Elle possède une odeur agréable analogue à celle de l'hydrure de benzoïne. Sa saveur est très forte, avec un arrière-goût un peu amer.

Elle produit des taches grasses sur le papier, surtout à chaud.

Elle est soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther.

Sa densité est égale à 1,36.

Cette substance est très hygrométrique, elle devient plus fluide en absorbant l'eau.

La chaleur la décompose sans détonation, il se dégage des vapeurs âcres, il reste un charbon assez volumineux.

Séchée dans le vide et soumise à l'analyse élémentaire, cette substance a donné :

						Calculé.
Carbone......	41,57	40,73	40,05	43,56	42,64	42,28
Hydrogène....	3,30	4,75	4,46	5,33	5,07	3,25
Chlore.......	30,42	31,90	34,43	29,33	32,8t	31,28
Azote........	4,22	4,24	»	»	»	4,11
Oxygène......	»	»	»	»	»	18,79

De ces analyses, non concordantes, Muhlhaueser déduit la formule :

$$C^{14}H^{12}Cl^{3}AzO^{8}.$$

La potasse dissout cette substance en dégageant environ 2 pour 100 d'ammoniaque. Cette solution précipite de nouveau la même substance par addition d'acide chlorhydrique.

Par une ébullition prolongée avec l'eau, cette substance perd une partie de son chlore.

Traitée par l'acide nitrique, elle se transforme en chlorazol et en une matière cristallisée.

Elle donne avec les bases des sels amorphes.

Le *sel d'argent* est fusible : il a donné à l'analyse une proportion d'argent assignant à l'acide 380,3 comme poids atomique.

De ces expériences on peut tirer les conclusions suivantes :

L'eau régale donne avec l'albumine des produits mal étudiés, à la fois chlorés et nitrés.

Lorsqu'on fait agir le mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'acide nitrique également concentré sur l'albumine, l'attaque est très vive, mais la dissolution de la substance n'est complète que si on emploie un grand excès d'acide.

Par réaction prolongée on obtient 30 à 40 pour 100 d'une substance jaune amorphe, cireuse, épaisse, ne laissant pas de cendres à l'incinération. Ce produit, appelé par Muhlhaueser acide xanthoprotéique, paraît être un produit nitré, il ne renferme plus de soufre, il ne contient point de chlore.

Il est fort soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau (Muhlhaueser, 1854).

ACTION DES ALCALIS.

Par l'action des alcalis libres l'albumine acquiert des propriétés analogues à celles de la caséine.

Lorsqu'on ajoute une très petite quantité d'alcali à de l'albumine récemment préparée et additionnée du double de son volume d'eau, la réaction alcaline disparaît presque complètement si l'on n'a pas mis une trop grande proportion d'alcali. Si, au contraire, on ajoute un excès d'alcali et qu'on porte à l'ébullition, le mélange ne coagule pas à cette température; par évaporation, il se recouvre d'une pellicule qui se renouvelle chaque fois qu'on l'enlève, comme dans le cas du lait.

Cette pellicule, purifiée par épuisement au moyen de l'alcool et de l'éther, puis séchée à 100 degrés, a donné à l'analyse élémentaire :

	Scherer.	
	Pellicule du lait.	Pellicule du sérum.
Carbone	55,2	55,1
Hydrogène	7,7	7,7
Azote	15,8	15,6
Soufre et oxygène	»	»

M. Scherer a de plus vérifié que cette pellicule ne se forme pas dans une atmosphère exempte d'oxygène.

Lorsqu'on mélange une solution concentrée d'albumine avec une lessive également concentrée de potasse, la masse se prend en une gelée contenant une grande proportion d'albuminate de potasse.

C'est en raison de la formation d'albuminates solubles et incoagulables, que l'on attribue aux carbonates alcalins la propriété de dissoudre l'albumine et d'empêcher la coagulation de l'albumine.

L'albumine, même coagulée, mise en digestion avec du carbonate ou du bicarbonate de soude, déplace l'acide carbonique et se combine à la soude. Si au bout de quelque temps de digestion on recueille la matière sur un filtre, si on la lave parfaitement jusqu'à neutralité, on peut constater qu'à l'incinération elle laisse un résidu fortement alcalin (Wurtz).

Dans la décomposition de l'albumine par la potasse en fusion, Nencki a remarqué la formation d'indol et de scatol. Il se forme toujours aussi une petite quantité de pyrrol, surtout si on a appliqué dès le début une chaleur forte.

Le résidu potassique de cette opération contient de l'acide butyrique, 35,7 pour 100 de l'albumine employée, un peu de phénol, de la leucine et une matière protéique intermédiaire non décomposée.

La leucine se transforme, par une application plus énergique de la chaleur, en acide valérianique, puis en acide butyrique (Nencki, *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XVII, p. 97).

La baryte, la strontiane, la chaux forment avec l'albumine des composés insolubles. Ces composés durcissent par la dessiccation. Dans les laboratoires on utilise cette propriété pour préparer des luts en mélangeant, en proportions convenables, des blancs d'œufs avec de la chaux éteinte. L'albumine coagulée, dissoute dans aussi peu de potasse que possible, donne un liquide dans lequel l'acide acétique produit un précipité soluble dans un excès de dissolvant. Si ce mélange est soumis à la dialyse on remarque que la masse devient légèrement opalescente, dès que par l'effet de la diffusion la réaction acide a disparu. Elle est alors formée d'une matière coagulable par la chaleur, précipitable en flocons par l'acide azotique et les acides minéraux. Elle diffère de l'albumine ordinaire en ce que l'addition d'une petite quantité d'un alcali ou d'un sel neutre en détermine la coagulation.

Les solutions de chlorhydrate de caséine donnent, après diffusion, un liquide coagulable par la chaleur et les acides minéraux, et qui se précipite par l'acide acétique. Ce résultat confirme l'opinion qui consiste à envisager la caséine du lait comme un albuminate alcalin (Schutzenberger).

Les solutions d'albumine et les solutions alcalines peuvent être mélangées en toutes proportions. Par ébullition, l'albumine cède la totalité de son soufre à l'alcali.

Lorsqu'on fond l'albumine avec l'hydrate de potasse en renouvelant de temps en temps l'eau évaporée, il se dégage de l'ammoniaque, des amines volatiles, de l'hydrogène, il se produit de la leucine, de la tyrosine, du valérate, du butyrate, de l'oxalate et autres sels alcalins.

ACTION DES SELS ALCALINS.

Si à du blanc d'œuf ou à du sérum on ajoute un sel neutre quelconque à base d'alcali, on obtient une liqueur précipitable par les acides phosphorique, acétique, tartrique, oxalique, lactique, etc.

Inversement, la solution d'albumine dans les acides est précipitée par les sels neutres à base d'alcali.

L'action de ces sels est favorisée par l'élévation de la température et l'augmentation de la proportion du sel employé. Ces deux conditions peuvent se remplacer dans la formation des précipités.

Les dissolutions ne sont point coagulées par la chaleur. Les précipités formés dans les conditions précédemment décrites sont solubles dans l'eau pure, et d'autant plus solubles que la température à laquelle ils ont été précipités est moins élevée.

L'acide acétique et l'acide phosphorique dissolvent ces précipités. Le ferrocyanure de potassium précipite la solution aqueuse obtenue.

Les réactifs acides et l'eau ne dissolvent les précipités que s'ils ont été altérés par le contact de l'air ou la dessiccation (Panum).

COMBINAISONS MÉTALLIQUES DE L'ALBUMINE.

L'albumine se comporte au point de vue de sa faculté de combinaison comme un corps indifférent, ayant cependant plutôt des tendances acides.

Elle agit comme un acide faible bibasique.

Le bichlorure de mercure précipite complètement les solutions d'albumine; il se forme un sel de mercure insoluble. Le cyanure de mercure ne précipite pas l'albumine.

L'acétate neutre de plomb précipite très légèrement les solutions d'albumine pure; le sous-acétate de plomb les précipite abondamment.

Le sulfate de cuivre précipite l'albumine de ses solutions, le précipité est soluble dans un excès de réactif.

Le nitrate d'argent précipite les solutions d'albumine en blanc.

L'alun précipite également.

Le ferrocyanure de potassium précipite immédiatement les solutions d'albumine en liqueur acide. Il ne précipite les solutions alcalines qu'après neutralisation par un acide.

Le bichromate de potasse précipite les solutions d'albumine. L'iodate de potasse additionné d'acide acétique les précipite également.

C'est Lieberkühn qui a étudié les sels métalliques formés par l'albumine. Il les a préparés d'une façon générale, par double décomposition entre un albuminate alcalin et certains sels métalliques.

Albuminate de potasse, Eq. $C^{144}H^{110}K^2Az^{18}S^2O^{44} + 2Aq$. — Ce sel peut être obtenu à l'état soluble ou insoluble.

Lorsqu'on mélange une solution concentrée d'albumine avec une solution également concentrée de potasse caustique, il se produit une gelée assez ferme, composée d'albuminate de potasse. On lave cette gelée à froid, d'abord avec de l'alcool, puis avec de l'eau : elle est insoluble dans l'eau et l'alcool bouillant.

Si au lieu de laver à l'alcool d'abord on lave à l'eau froide, celle-ci enlève l'excès d'alcali ; le résidu gélatineux est alors soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant. Ce composé ne devient insoluble dans l'eau et l'alcool qu'après dessiccation ou après avoir subi le contact de l'air pendant longtemps.

La solution aqueuse d'albuminate de potasse n'est coagulée ni par l'ébullition, ni par l'addition d'alcool.

Les acides acétique, tartrique, citrique ou phosphorique ajoutés en très petite quantité, produisent un abondant précipité soluble dans un excès d'acide.

Pour obtenir l'albuminate de potasse insoluble, on lave à l'alcool bouillant l'albuminate de potasse gélatineux, après l'avoir lavé longtemps à l'eau froide. On précipite par l'éther la solution alcoolique ; ce précipité est épuisé par l'eau après dessication et pulvérisation. L'albuminate de potasse ainsi préparé se présente sous forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

L'eau bouillante ne lui enlève pas de potasse, il renferme :

	Lehmann.	Lieberkühn.	Calculé.
Carbone..........	»	50,21	50,63
Hydrogène........	»	6,65	6,56
Potasse...........	4,69	5,44	5,52

Albuminate de soude. — L'albuminate de soude accompagne toujours l'albumine dans l'économie animale, à l'état de mélange.

Il est même probable que le sérum et le blanc d'œuf sont constitués par l'albuminate de soude.

Le sérum et le blanc d'œuf présentent en effet une légère réaction alcaline ; ils sont plus solubles dans l'eau que l'albumine pure ; au lieu de se coaguler comme l'albumine pure, leurs solutions se prennent en une masse gélatineuse. Étendus de beaucoup d'eau, ils donnent lieu à un trouble opalin. Après ébullition, la liqueur filtrée est plus alcaline qu'avant et contient encore de l'albuminate de soude en solution ; enfin, le coagulum ne contient pas d'alcali et peu de sels étrangers.

Il paraît probable (Gerhardt) que le sérum et le blanc d'œuf sont constitués par un albuminate acide de soude. D'ailleurs, le blanc d'œuf contient 1,6 de soude pour 100 d'albumine ; en adoptant pour la formule de l'albuminate de soude celle indiquée par M. Lieberkühn pour les albuminates, on obtient :

	Lehmann.	Calculé pour $C^{144}H^{111}NaAz^{18}S^{2}O^{44}$.
Soude...........	1,6	1,8

Lorsqu'on ajoute une solution concentrée de soude caustique à une solution de blanc d'œuf ou de sérum, on obtient une masse gélatineuse peu soluble

dans l'eau froide et dont les caractères sont les mêmes que ceux du composé formé de la même façon avec la potasse.

Cet albuminate de soude gélatineux paraît être le sel neutre; il a donné à l'analyse :

	Lehmann.	Calculé pour $C^{144}H^{110}Na^2Az^{18}S^2O^{44} + 2Aq.$
Soude..........	3,14	3,7

Albuminate de baryte, $C^{144}H^{110}Ba^2Az^{18}S^2O^{44} + Aq.$ — Ce sel constitue une poudre blanche, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il renferme :

	Lieberkühn.	Calculé.
Carbone..........	50,59	50,89
Hydrogène.......	6,83	6,66
Baryte...........	4,44	4,50

Albuminate de zinc, $C^{144}H^{110}Zn^2Az^{18}S^2O^{44} + 2Aq.$ — Il s'obtient comme l'albuminate de cuivre; il forme une poudre jaunâtre insoluble dans l'eau et dans l'alcool; il renferme :

	Lieberkühn.	Calculé.
Carbone.........	50,57	51,02
Hydrogène........	6,62	6,61
Oxyde de zinc.....	4,66	4,79

Albuminate de cuivre, $C^{144}H^{110}Cu^2Az^{18}S^2O^{44} + 2Aq.$ — On obtient ce sel en précipitant le sulfate de cuivre par l'albuminate de potasse en solution. On recueille et on lave le précipité.

A l'état sec, l'albuminate de cuivre forme une masse verte, friable, insoluble dans l'eau et l'alcool.

Les acides le décolorent sans le dissoudre.

Séché à 130 degrés, il a donné à l'analyse :

	Lieberkühn.	Calculé.
Carbone.	50,86	51,07
Hydrogène........	6,83	6,62
Oxyde de cuivre....	4,60	4,69

Albuminate de plomb, $C^{144}H^{110}PbAz^{18}S^2O^{44} + Aq.$ — Ce sel se prépare en mélangeant une dissolution d'albumine avec une dissolution de sous-acétate de plomb; on filtre, et on lave le précipité à l'eau distillée.

L'acétate de plomb neutre produit un précipité très faible dans la solution d'albumine.

L'albuminate de plomb est très facilement décomposé par le gaz carbonique.

Albuminate de mercure. — On prépare l'albuminate de mercure en précipi-

tant une solution de blanc d'œuf ou d'albuminate de soude par le bichlorure de mercure ; on lave bien ce précipité.

Ce sel a d'abord été considéré comme une combinaison d'albumine et de bichlorure de mercure ; on a reconnu depuis qu'il ne contient pas de chlore lorsqu'il a été suffisamment lavé.

L'insolubilité de ce composé fait employer le blanc d'œuf comme contre-poison des composés mercuriels ; mais après l'absorption de cet antidote, il faut provoquer le vomissement de l'albuminate de mercure formé dans l'estomac, car ce sel est soluble dans le chlorure de sodium ; il pourrait donc passer dans l'organisme à la faveur de ce sel contenu dans le suc gastrique. De plus la combinaison mercurielle formée est soluble dans un excès d'albumine.

Albuminate d'argent, $C^{144}H^{111}AgAz^{18}S^{2}O^{44} + 2\,Aq$. — Ce sel s'obtient par double décomposition en précipitant le nitrate d'argent par une solution d'albuminate de potasse.

Il se présente sous forme d'un précipité blanc, floconneux, ayant l'aspect du chlorure d'argent ; il noircit à la lumière :

	Lieberkühn.	Calculé.
Carbone..........	49.41	49,73
Hydrogène........	6,66	6,51
Oxyde d'argent....	6,55	6,67

D'après O. Loew, l'albuminate d'argent récemment précipité est dissous à l'aide de la chaleur dans 600 centimètres cubes d'ammoniaque à 4 pour 100, puis additionné de 100 centimètres cubes d'une solution de nitrate d'argent à 10 pour 100, et enfin le tout est chauffé au bain-marie pendant quatorze heures. Le liquide renferme un nouveau sel d'argent que l'acide sulfurique ajouté en faible excès précipite sous forme de flocons rouge brun.

Ce précipité est insoluble dans l'alcool, soluble dans les alcalis et dans l'acide sulfurique faible, mais les sels l'en précipitent.

La composition de ce sel varie, suivant la proportion de sels employés, entre 32 à 36 pour 100 d'argent.

Le carbone et l'azote y existent dans la même proportion que dans l'albumine.

L'eau de baryte ou l'acide chlorhydrique mettent en liberté, en agissant sur ce sel, un albuminoïde analogue aux peptones.

L'acide sulfhydrique colore en vert la solution de ce composé ; ce n'est qu'à chaud que l'on observe une précipitation.

Lorsqu'on prépare ce composé en présence de la potasse, la proportion d'argent est encore plus variable (Loew).

SELS DOUBLES.

Suivant Lassaigne, il existe des albuminates doubles de cuivre et d'autres métaux.

Albuminate de cuivre et de potasse. — Ce sel s'obtient soit en dissolvant l'albuminate de cuivre dans la potasse caustique, soit en mettant en présence de l'hydrate de cuivre et une solution d'albumine dans la potasse.

Il se forme dans ces conditions une solution violette qui donne par évaporation dans le vide des plaques transparentes.

Ce produit, exposé à l'air, absorbe lentement l'humidité. L'eau froide le gonfle et le dissout complètement ensuite en se colorant en violet.

Cette solution ne présente pas une saveur bien marquée, l'ébullition ne la coagule pas, les acides la décolorent instantanément.

L'albuminate double de cuivre et de potasse renferme :

	Lassaigne.
Albumine	89,40
Oxyde de cuivre	3,04
Potasse	7,56

Albuminate de cuivre et de baryte. — Il se prépare comme le sel de chaux.

Albuminate de cuivre et de chaux. — Cet albuminate se prépare par l'action de l'hydrate de chaux sur l'albuminate de cuivre ou sur l'albumine en présence d'hydrate de cuivre.

Ces deux dernières combinaisons sont moins colorées que l'albuminate double de cuivre et de potasse.

Albuminate de cuivre et de magnésie. — Composé insoluble de couleur lilas.

ALBUMINE DU SÉRUM OU SÉRINE.

Origine. — La sérine se rencontre principalement dans le sang, la lymphe et le chyle.

Elle constitue la portion du sang qui demeure liquide après la coagulation.

La sérine se rencontre en moindre proportion dans les sérosités, les épanchements du péritoine, de la plèvre, etc.

La sérine passe dans les urines, dans l'albuminurie ; elle existe dans le liquide cérébro-spinal, dans le colostrum et dans le corps vitré, dans le liquide amniotique.

Le liquide de l'ascite contient environ 5 pour 100 d'albumine du sérum.

Les substances albuminoïdes qui se trouvent dans l'organisme sont souvent voisines de l'albumine du sérum.

PRÉPARATION

Il existe plusieurs modes de préparation ; ils fournissent chacun un produit possédant quelques réactions particulières de peu d'importance. Quel que soit

le procédé employé pour obtenir la sérine, les caractères principaux sont toujours les mêmes.

1° *Procédé de Hoppe-Seyler.* — Pour préparer l'albumine du sérum, ce chimiste ajoute par petites portions de l'acide acétique étendu au sérum du sang ou au liquide d'une hydrocèle, en agitant constamment jusqu'à ce qu'il se produise un précipité floconneux.

Il filtre, sature par le carbonate de soude, et concentre dans un vase très plat, soit dans le vide, soit dans l'étuve à 40 degrés. Le sirop obtenu ainsi est soumis à la dialyse; après quoi on évapore à siccité le contenu du dialyseur.

2° *Procédé d'Aronstein.* — Ce mode de préparation fournit une sérine contenant très peu de sels fixes.

On commence par séparer parfaitement le sérum des globules du sang; on le soumet à la dialyse; on le débarrasse ainsi de tous les éléments cristalloïdes, et on a dans le dialyseur un mélange d'albumine du sérum et de paraglobuline. La paraglobuline est enlevée par filtration, car elle devient insoluble dans un liquide absolument neutre.

3° *Procédé d'Eichwald.* — Le sérum du sang est débarrassé de la paraglobuline et de la caséine du sérum, étendu de dix à quinze fois son volume d'eau, puis additionné d'acide acétique jusqu'à ce que le ferrocyanure de fer y produise un précipité persistant. On additionne cette liqueur d'un volume égal au sien de solution concentrée de sel marin; on laisse déposer quelques heures et on filtre. Le coagulum est lavé sur le filtre avec une solution de sel marin moitié moins riche en sel que la précédente et acidifiée par quelques gouttes d'acide acétique; on lave de nouveau avec le chlorure de sodium et on presse le coagulum entre des feuilles de papier à filtrer.

4° *Procédé de Graham.* — Au sérum du sang ou au liquide de l'hydrocèle on ajoute quelques gouttes d'acide acétique très étendu jusqu'à ce qu'il se forme un précipité floconneux. On filtre, on neutralise par du carbonate de soude la liqueur filtrée, et on évapore cette dissolution dans des cristallisoirs plats jusqu'à la moitié de son volume.

On introduit cette liqueur dans un dialyseur dont on remplace l'eau toutes les six heures.

La sérine est à peu près débarrassée de ses sels au bout de trois à quatre jours.

Quand on prolonge l'opération au delà de ce temps, il n'est pas rare qu'il se développe des infusoires dans l'albumine. M. Gautier conseille, pour éviter cette altération, d'ajouter quelques gouttes d'acide cyanhydrique. On évapore enfin la solution du sérum ainsi purifié vers 40 degrés au bain-marie, ou mieux dans le vide. On obtient une masse jaunâtre, vitreuse, friable, attirant un peu l'humidité.

PRÉPARATION INDUSTRIELLE DE L'ALBUMINE DU SÉRUM

Au moment même où l'animal vient d'être abattu, le sang est reçu dans des vases cylindriques en zinc ayant 38 centimètres de diamètre sur 10 centimètres de profondeur et contenant environ 8 litres. On le laisse reposer dans un endroit frais. Au bout d'une demi-heure à une heure et demie, le sang est coagulé.

Le coagulum ainsi formé est transvasé dans un récipient appelé tamis. C'est un vase semblable au premier, de 38 centimètres de diamètre et de 6 centimètres de profondeur. Le fond est percé d'un grand nombre de trous de 4 millimètres de diamètre.

On coupe avec un couteau la masse sanguine en cubes de 2 centimètres de côté et l'on place le tamis sur un troisième récipient appelé siphon.

Ce récipient, dont les dimensions sont les mêmes que celles du recueilloir, est muni d'une tubulure à la partie centrale du fond. On y adapte un fort bouchon dans lequel s'engage un tube qui permet de soutirer les couches de liquide à diverses hauteurs.

Les couches inférieures sont les plus colorées.

L'égouttage dure environ vingt-quatre heures.

Un bœuf fournit en moyenne 48 litres de sang fournissant 4 litres de sérum.

Il faut 10 litres de sérum pour obtenir 1 kilogramme d'albumine. L'évaporation se fait dans des vases plats en zinc placés dans des séchoirs à 40 degrés (Dollfus-Galline, *Bull. Soc. indust. de Mulhouse*, mai 1869, p. 214).

Un veau de moyenne taille donne 350 à 400 grammes de sang.

Le mouton en fournit 200 grammes.

G. Jones (*Chem. News*, t. XXXII, p. 8) décolore le sérum au moyen de l'eau oxygénée.

On a aussi proposé d'employer un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique.

M. Jacques a modifié le procédé d'une façon avantageuse (*Brevet* n° 92564, 1871). Il ajoute au sérum une certaine quantité d'eau et 2 pour 100 d'une essence quelconque pour empêcher une putréfaction trop rapide; on le laisse déposer vingt-quatre heures en été, quarante-huit heures en hiver; au bout de ce temps, il a abandonné une substance très putrescible. On le décante et on recommence cette opération une seconde fois s'il y a lieu.

Le sérum ainsi clarifié est réduit, au moyen d'un pulvérisateur, en une pluie très fine qui va retomber contre les parois d'une cloche exposée à la lumière.

Sous l'influence des radiations lumineuses et de l'oxygène, le sérum se décolore complètement et on n'a plus qu'à le sécher pour obtenir l'albumine blanche.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Quelques-unes des propriétés de la sérine varient un peu avec le mode de préparation employé pour l'obtenir, mais les propriétés fondamentales propres

à ce corps se retrouvent toujours, quel que soit le procédé de préparation employé. Nous avons cru, pour la clarté de la description, devoir cependant séparer les différentes sortes de sérine.

Sérine de Hoppe-Seyler. — L'albumine préparée par Hoppe-Seyler est entièrement soluble dans l'eau; elle donne une liqueur visqueuse si elle est concentrée, opalescente et non filante. Elle est légèrement fluorescente.

Elle dévie à gauche le plan de polarisation de 56 degrés. Les acides acétique, tartrique, phosphorique, le gaz carbonique, ne précipitent pas à froid l'albumine du sérum; ils la précipitent au bout d'un contact prolongé ou à chaud. Quand ces acides sont concentrés, ils coagulent également les solutions de cet albuminoïde. S'ils ne précipitent pas l'albumine, ils la transforment en syntonine, la liqueur se trouble au bout de quelque temps et le pouvoir rotatoire s'élève jusqu'à —91 degrés.

Les acides concentrés et en excès donnent des précipités; l'acide chlorhydrique fournit un précipité soluble dans un excès d'acide, cette solution chlorhydrique dévie de —78 degrés; une grande proportion d'eau la précipite, le précipité est de nouveau susceptible d'être redissous dans l'eau.

L'action des alcalis est la suivante :

L'ammoniaque forme avec l'albumine du sérum un composé que l'on peut précipiter par neutralisation. Le pouvoir rotatoire de la liqueur diminue par l'action de l'ammoniaque sur l'albumine qui s'y trouve en dissolution.

La potasse et la soude caustiques donnent naissance à un albuminate alcalin dont l'action sur la lumière polarisée est plus énergique que celle de l'albuminoïde. Si l'on fait agir la potasse en solution concentrée sur l'albumine en solution également concentrée, on obtient une gelée transparente d'albuminate de potasse.

Action de la chaleur. — Les solutions de l'albumine du sérum commencent à se troubler vers 60; à 72 ou 73 degrés, elles se coagulent complètement, soit en masse compacte, soit en précipité floconneux.

L'acide acétique, l'acide phosphorique, les sels neutres et alcalins, en faible quantité, abaissent le point de coagulation; le carbonate de soude l'élève au contraire.

Action de l'alcool, de l'éther. — L'alcool précipite ces albuminoïdes, ce précipité peut se redissoudre dans l'eau s'il n'a pas été longtemps en contact avec le précipitant.

Agitées avec de l'éther, les solutions de l'albumine du sérum ne se troublent pas.

Sérine d'Aronstein. — Cette albumine reste entièrement limpide à l'ébullition en présence d'une petite quantité d'acide acétique; elle n'est pas précipitée même par un grand excès d'alcool absolu. Il suffit pour lui communiquer la propriété de se coaguler par les réactifs de lui mélanger le liquide extérieur au dialyseur.

On doit donc, d'après cela, croire que ce sont les sels minéraux qui communiquent aux albuminoïdes la propriété de se coaguler.

L'albumine du sérum complètement exempte de sels est précipitée par l'éther, tandis que l'albumine ordinaire n'est pas précipitée.

Sérine d'Eichwald. — L'albumine ainsi obtenue n'est pas exempte de sel marin, ni d'acide acétique ; elle est soluble dans l'eau.

Les solutions étendues sont opalescentes et très légèrement acides; neutralisées, elles sont entièrement précipitées par l'ébullition. Non neutralisées, ces solutions se coagulent partiellement, le coagulum étant séparé par filtration de la liqueur, celle-ci est précipitable à chaud après neutralisation.

La solution d'albumine du sérum étant traitée avant neutralisation par le chlorure de sodium, on obtient un précipité plus volumineux à chaud; l'albumine est complètement précipitée dans ce cas si l'on ajoute quelques gouttes d'acide acétique.

Si l'on ajoute d'abord l'acide acétique, puis un grand excès de solution saturée de chlorure de sodium, il se forme déjà un coagulum à froid. Le carbonate de soude étant ajouté avec précaution à la liqueur primitive, on obtient une liqueur neutre. Dans cette liqueur, l'albumine se trouve à l'état de combinaison avec sels alcalins neutres; elle se trouble quand on l'étend dans un grand volume d'eau, il se forme un dépôt blanc ayant beaucoup d'analogie avec la syntonine. On précipite complètement en diluant davantage la solution.

La potasse ou la soude ajoutée à cette solution la rendent limpide et non coagulable par la chaleur.

Lorsqu'on met en digestion, à la température de 31 à 44 degrés, l'albumine du sérum avec un morceau d'intestin de veau, la liqueur se trouble au bout de vingt-quatre heures et se remplit d'un coagulum blanc.

La liqueur filtrée est neutre, ne se coagule pas par l'ébullition et se recouvre d'une pellicule à l'évaporation (W. Hofmann). Ces propriétés sont propres à toutes les variétés de sérine.

MÉTALBUMINE.

Découverte par Scherer dans les exsudations hydropisiques, elle se rapproche de la paralbumine par presque tous ses caractères; elle s'en distingue parce qu'elle ne précipite pas par l'acide acétique et le ferrocyanure de potassium et qu'elle ne donne qu'un léger trouble à chaud par l'acide acétique (Méhu, *Traité de chimie médicale*, p. 72).

HYDROPISINE.

Substance découverte par Robin dans les exsudations péritonéales; elle se coagule par la chaleur et précipite par le sulfate de magnésie.

PANCRÉATINE.

Elle possède à peu près les propriétés de l'hydropisine et se colore en rouge par l'eau de chlore. Voy. ENCYCL. CHIM., t. IX, p. 124 et 130.

PARALBUMINE.

Origine. — La paralbumine a été découverte par Scherer dans les kystes de l'ovaire, et trouvée par Hilger dans les sérosités de la cavité péritonéale. Eichwald prétend que ce composé, désigné sous le nom de paralbumine, n'est pas un principe immédiat, mais un mélange d'albumine, de mucine et d'autres substances colloïdes.

Propriétés. — La paralbumine est précipitable par l'alcool absolu de ses solutions concentrées, et le précipité, même après plusieurs jours de contact avec l'alcool, est soluble dans l'eau.

Les solutions de paralbumine ne se coagulent que partiellement à l'ébullition, même en présence d'acide acétique.

Enfin l'acide acétique précipite partiellement ces solutions et un excès peut redissoudre le précipité.

Les solutions de paralbumine sont très visqueuses et ne précipitent pas par le sulfate de magnésie.

Elle possède les autres propriétés de l'albumine.

Composition élémentaire de l'albumine, de la sérine et autres matières protéiques analogues.

	GAY-LUSSAC et THÉNARD	PROUST	MULDER		SCHERER			
	Blanc d'œuf	Sérum du sang enflammé	Blanc d'œuf	Sérum	Sérum	Blanc d'œuf	Hydrocèle	Abcès par congestion
Carbone.....	52,9	49,75	53,4	53,7	54,7	54,3	54,2	54,1
Hydrogène...	7,5	7,78	7,0	7,1	7,2	7,1	7,1	7,2
Azote.......	15,7	15,55	15,7	15.8	15,7	15,7	15,1	15,2
Soufre......	»	»	0,4	0,7	»	»	»	»
Oxygène.....	»	»	»	»	»	»	»	»

	SCHERER		JONES	RULING					
						Sérum de bœuf		Sérum de cheval	
	Pus	Liqueur hydropisique	Cerveau	Blanc d'œuf (100°)	Blanc d'œuf (140°)	Séché à 100°	Séché à 110°	(Artériel)	(Veineux)
Carbone......	54,0	53,3	54,8	51,91	53,40	50,81	53,11	52,74	52,76
Hydrogène....	7,0	7,2	7,2	7,15	7,09	7,09	7,01	7,14	7,29
Azote........	15,8	15,7	16,3	»	»	»	»	»	»
Soufre........	»	»	»	1,72	»	1,38	»	1,30	1,29
Oxygène......	»	»	»	»	»	»	»	»	»

	VERDEIL	HRUSCHAUER		WEIDENBUSCH		DUMAS et CAHOURS				
						Séché à 140°				
	Blanc d'œuf	Blanc d'œuf précipité par $SO^3.HO$		Chair de brochet	Chair de poule	Sérum de mouton	Sérum de bœuf	Sérum de veau	Sérum d'homme	Blanc d'œuf
Carbone.....	»	54,2	54,1	52,6	53,3	53,3	53,4	53,5	53,3	53,1
Hydrogène...	»	7,4	7,7	7,3	7,0	7,1	7,2	7,3	7,3	7,1
Azote........	»	15,8	»	16,5	15,7	15,8	15,7	15,7	15,7	15,8
Soufre.......	2,16	»	»	1,6	1,6	»	»	»	»	»
Oxygène.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

	WURTZ		BAUMHAUER		SCHUTZENBERGER	Calculé pour $C^{144}H^{112}Az^{18}S^{2}O^{44}$ (LIEBERKUHN)
	Blanc d'œuf soluble (140°)	Blanc d'œuf coagulé (140°)	Chair de poisson	Blanc d'œuf à 130°	Blanc d'œuf	
Carbone....	52,9	52,9	54,3	53,5	52,80	53,59
Hydrogène..	7,2	7,2	7,1	7,0	7,16	6,95
Azote......	15,6	15,8	15,8	15,6	16,40	15,65
Soufre.....	»	»	1,5	1,18	»	1,98
Oxygène....	»	»	»	»	»	21,83
						100,00

Comme l'a montré M. Schutzenberger, les proportions d'azote qui avaient été indiquées jusqu'à ces dernières années étaient en réalité toujours trop faibles de 0,5 à 0,7 pour 100; il a montré que cette forte différence disparaît lorsqu'on prend soin de pulvériser très finement la matière protéique dont on fait l'analyse et de la mélanger intimement à de l'oxyde de cuivre très fin.

ALBUMINES VÉGÉTALES.

Origine. — Sous le nom d'albumines végétales, on réunit toutes les substances protéiques extraites du règne végétal, non précipitables par les acides étendus et coagulables par la chaleur seule.

L'albumine végétale se trouve à l'état de dissolution dans un très grand nombre de sucs végétaux.

Le suc des carottes, des navets, des choux, des tiges de pois verts, etc., en est spécialement chargé.

Par l'ébullition de ces sucs l'albumine se précipite; ainsi précipitée, l'albumine végétale est souillée par la chlorophylle et une matière cireuse, quelquefois cristallisable, qui peut être extraite par l'éther.

Lorsque les liquides qui contiennent l'albumine végétale sont très étendus, l'albumine ne se coagule pas par l'ébullition, on ne peut l'en extraire que par évaporation.

Les albumines végétales diffèrent entre elles par quelques propriétés et par leur composition.

L'albumine retirée des pois et des féverolles est facilement soluble dans l'acide acétique et l'eau de chaux, tandis que les autres albumines végétales sont presque insolubles dans ces réactifs.

PRÉPARATION

1° L'albumine végétale se rencontre à côté de la légumine dans les graines oléagineuses. Pour les séparer, on fait une émulsion aqueuse de ces graines bien pulvérisées, on agite avec de l'éther qui rassemble les matières grasses en une couche surnageante. La partie aqueuse inférieure filtrée contient la légumine et l'albumine végétale. On sépare cette dernière par ébullition; l'eau retient la légumine, que l'on peut précipiter par l'acide acétique.

2° *Extraction de la farine de blé.* — La farine de blé contient une proportion assez notable d'albumine qu'elle cède facilement à l'eau froide. On lave la farine pour en séparer le gluten, l'eau de lavage renferme en dissolution l'albumine végétale, un peu de sucre et de dextrine et tient l'amidon en suspension. Celui-ci se sépare par le repos de la liqueur, on décante la liqueur claire surnageante; bouillie, cette liqueur fournit quelques flocons; pour obtenir la totalité de l'albumine végétale en dissolution dans cette liqueur, il faut faire évaporer.

Pour purifier cette albumine, on la met en digestion à 75 degrés avec une infusion de diastase. On l'épuise après décantation par l'alcool et l'éther bouillants; on la dessèche, on la pulvérise, on l'épuise de nouveau par l'éther et on la dessèche enfin dans le vide à 140 degrés (Dumas et Cahours).

3° On peut encore se procurer l'albumine végétale coagulée de la façon suivante :

On débarrasse les amandes amères de leur écorce, on les pulvérise finement

et on les maintient dans l'eau bouillante pendant quelques minutes; dans ces conditions, le sucre, les gommes, la légumine entrent en dissolution dans l'eau. Le résidu est ensuite dépouillé de la matière grasse au moyen de l'éther ou du sulfure de carbone; on obtient après ce traitement l'albumine végétale coagulée.

4° Après avoir privé les amandes de leurs principes oléagineux, soit par pression, soit au moyen de l'épuisement par le sulfure de carbone ou l'éther, on délaye le résidu dans l'eau, on filtre, dans cette liqueur filtrée on précipite la légumine par l'acide acétique, tandis que l'albumine reste en solution.

PROPRIÉTÉS

L'albumine végétale se distingue de la légumine ou caséine végétale en ce qu'elle se coagule par la chaleur et que l'acide acétique ne la précipite pas.

Les réactions sont les mêmes que celles de l'albumine animale.

L'albumine végétale se rencontre généralement dans des liqueurs neutres ou acides (Dumas et Cahours). On sait qu'au contraire l'albumine animale se rencontre le plus souvent dans des liqueurs alcalines.

Oudemans a séparé de la farine de blé 0,206 à 0,30 pour 100 d'albumine végétale coagulable par la chaleur, et 1,55 à 1,90 pour 100 de matière albuminoïde non coagulable.

Composition élémentaire des albumines végétales.

	JONES			BOUSSINGAULT		DUMAS et CAHOURS	RULING	
	ALBUMINE VÉGÉTALE			ALBUMINE VÉGÉTALE		Albumine végétale	ALBUMINE VÉGÉTALE	
	de froment	de seigle	d'amandes douces	de froment	de froment	de froment	de pois	de pommes de terre
Carbone	54,4	54,1	56,3	51,9	52,0	53,74	52,00	53,06
Hydrogène	7,2	7,8	7,5	6,9	7,0	7,11	6,75	7,21
Azote	15,9	15,9	13,8	18,4	18,4	15,66	»	»
Soufre	»	»	»	»	»	»	0,80	0,97
Oxygène	»	»	»	»	»	»	»	»

Analyses de Ritthausen (*Die Eiweisskörper.*, Bonn, 1873).

	Blé	Orge	Maïs	Lupins	Pois	Fèves	Semences de ricin
Carbone	53,12	52,86	52,31	52,63	52,94	54,33	53,31
Hydrogène	71,18	7,23	7,73	7,46	7,13	7,19	7,37
Azote	17,60	15,75	15,49	17,24	17,14	16,37	»
Soufre	1,55	1,18	»	0,76	1,04	0,89	»
Oxygène	20,55	22,98	»	21,91	21,75	21,22	»

La proportion de cendres varie de 2,6 à 4,6 pour 100.

II

1

GLOBULINES

Les globulines sont solubles dans l'eau et coagulables par la chaleur.

Sous ce nom général on comprend :

La *globuline;*

La *vitelline;*

La *myosine;*

La *substance fibrinogène;*

La *substance fibrinoplastique;*

La *paraglobuline* ou *globuline du sérum,* quelquefois aussi désignée sous le nom de *caséine du sérum.*

GLOBULINE.

Berzelius a nommé globuline la matière albuminoïde qui entre dans la composition des globules du sang des mammifères.

Une substance présentant les mêmes caractères que cette dernière a été trouvée dans le cristallin de l'œil.

Les propriétés des globulines sont extrêmement voisines de celles des albumines.

GLOBULINE EXTRAITE DE L'ŒIL.

La solution aqueuse de cet albuminoïde se trouble vers 73 degrés et se coagule complètement à 93 degrés ; le point de coagulation de cette substance est supérieur à celui de l'albumine.

L'addition d'un peu d'un acide organique rend opaline la solution de globuline ; cette liqueur se coagule sous l'influence de la chaleur vers 50 degrés. Le coagulum est blanc laiteux, l'alcool concentré la précipite et le précipité formé, insoluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool faible bouillant.

La globuline a une réaction légèrement acide, elle se conduit comme l'albumine avec les acides minéraux et avec les sels métalliques.

La composition élémentaire de la globuline est la suivante :

	Mulder.	Rüling.	Lehmann.
Carbone..........	54,5	54,2	»
Hydrogène........	6,9	7,1	»
Azote............	16,5	»	»
Soufre...........	0,3	1,2	1,1
Oxygène..........	»	»	»

Les globules du sang, dépouillés de leur matière colorante, présentent, suivant Dumas, une composition analogue, indiquée ci-dessous :

	Globules du sang de femme.	Globules du sang de chien.		Globules du sang de lapin.
	—			—
Carbone...........	55,1	55,1	55,4	54,1
Hydrogène.........	7,1	7,2	7,1	7,1
Azote.............	17,2	17,3	17,3	17,5
Soufre............	»	»	»	»
Oxygène...........	»	»	»	»

La globuline, par incinératio, donnne 0,24 pour 100 de phosphates insolubles et 1,55 de sels solubles formés de chlorures, de sulfate et de phosphates alcalins, les carbonates alcalins faisant défaut (Lehmann).

Lorsqu'on coagule la globuline par la chaleur, qu'on sépare la partie coagulée du liquide par filtration, on constate dans cette partie filtrée une grande proportion de carbonates alcalins, de plus pendant la coagulation il se dégage de l'ammoniaque, et la liqueur filtrée présente généralement unc réaction acide, bien que les cendres fournies par évaporation de cette liqueur et incinération du résidu soient toujours très alcalines.

Les légères différences constatées entre la globuline extraite du cristallin, la globuline du sang et l'albumine des œufs, peuvent être attribuées à la présence dans le liquide du cristallin de sels différents de ceux contenus dans le sang et dans le blanc d'œuf, par leur nature et leur proportion.

VITELLINE.

Origine. — La vitelline est une matière albuminoïde phosphorée séparée pour la première fois en 1856, par Denis, du jaune d'œuf des oiseaux dont elle forme la partie principale. Elle existe probablement dans l'œuf des poissons cartilagineux. Hoppe-Seyler l'a étudiée depuis.

D'après Hoppe-Seyler il existe dans le chyle des matières protéiques analogues à la vitelline trouvée dans l'œuf.

Th. Weyl a démontré la présence de composés analogues dans les liquides de l'amnios.

La vitelline a été, depuis Denis, étudiée par Dumas et Cahours. La vitelline obtenue par ces chimistes diffère beaucoup de celle étudiée autrefois par Denis.

Nous présenterons donc séparément le résultat des recherches de Denis et les propriétés de la vitelline de Dumas et Cahours.

VITELLINE DE DENIS.

Préparation. — On débarrasse le jaune d'œuf des matières grasses qu'il contient en l'agitant plusieurs fois avec de l'éther aqueux que l'on renouvelle jusqu'à ce qu'il ne se colore plus en jaune. On le traite ensuite par une dissolution de

chlorure de sodium, cette dissolution dissout la vitelline, on filtre et on peut en précipiter la vitelline soit par addition d'une grande quantité d'eau, soit par quelques gouttes d'acide acétique, ce qui est préférable. Cette préparation a été indiquée par Denis. La même matière a été obtenue par Hoppe-Seyler.

Propriétés. — La vitelline obtenue par Denis présente beaucoup d'analogie avec la myosine, sauf qu'elle n'est pas reprécipitée de ses solutions par un excès de sel marin.

La solution de la vitelline de Denis dans le chlorure de sodium rendue très légèrement alcaline est précipitée par l'alcool et par la chaleur à 70-74 degrés.

La vitelline de Denis se dédouble très facilement en lécithine, composé très riche en phosphore ayant pour formule :

$$Az \left\langle \begin{array}{l} OH \\ (CH^3)^2 \\ C^2H^4 \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} C^{18}H^{33}O^2 \\ C^{16}H^{31}O \end{array} \right\rangle O^3H^5O \quad \begin{array}{l} OH \\ \end{array} PO$$

(cette matière dérivant des acides margarique et oléique) et en une matière albuminoïde, analogue à la globuline et à la vitelline obtenue par Dumas et Cahours, insoluble dans la solution de sel marin.

VITELLINE DE MM. DUMAS ET CAHOURS.

Préparation. — On ne doit pas confondre la vitelline préparée d'après le procédé indiqué par Denis avec celle préparée par Cahours et Dumas. Ces derniers désignent sous ce nom la matière azotée principale contenue dans le jaune des œufs d'oiseaux.

Pour l'obtenir, on traite le jaune d'œuf, cuit et pulvérisé grossièrement, par l'éther, puis par l'alcool : ces dissolvants lui enlèvent une matière grasse ; le résidu coagulé constitue la vitelline.

Pour avoir la même substance en dissolution, il suffit de délayer le jaune d'œuf dans beaucoup d'eau, et de laisser la liqueur s'éclaircir. La liqueur qui surnage contient la vitelline impure. Ce liquide se coagule entre 73 et 76 degrés.

Avec les acides, elle se conduit comme l'albumine.

Propriétés. — La vitelline de Dumas et Cahours est exempte de phosphore. La vitelline de Denis, sous l'influence de l'acide chlorhydrique au millième, entre en dissolution et au bout de quelque temps donne un précipité de lécithine.

Traitée par l'eau, cette vitelline se dédouble en un mélange de lécithine, cérébrine, et matière albuminoïde insoluble (Hoppe-Seyler).

Suivant Gobley, la solution de vitelline n'est pas précipitée par les sels de cuivre et de plomb, ce qui distinguerait la vitelline de l'albumine.

Suivant Lehmann, la vitelline serait un mélange d'albumine et de caséine.

MM. Lebonte et Goumoens ont admis que la vitelline était composée de deux substances, l'une soluble dans l'acide acétique cristallisable, et reprécipitable par la potasse, l'autre insoluble dans cet acide.

M. Fremy a observé que la vitelline décompose l'eau oxygénée.

Quoi qu'il en soit, les chiffres suivants représentent la composition centésimale de la vitelline de Dumas et Cahours :

	M. Jones.	Dumas et Cahours.		Gobley.	V. Baumhauer.
Carbone	53,0	51,9	51,3	52,3	52,72
Hydrogène	7,6	7,1	7,4	7,3	7,09
Azote	13,6	15,0	15,0	15,1	15,47
Soufre	»	»	»	1,2	0,40
Oxygène	»	»	»	»	»

Gobley a aussi trouvé dans la vitelline 1,02 de phosphore; ce phosphore provenait d'un phosphate étranger à la matière. M. Baumhauer n'a pas trouvé de phosphore; le chiffre trouvé par lui pour le soufre paraît un peu faible.

Le seul caractère qui différencie l'albumine de la vitelline serait la non-précipitation de celle-ci par les sels de cuivre et de plomb.

La vitelline du jaune d'œuf, comme la vitelline végétale, dissoute dans la solution de sel marin à 10 pour 100, se coagule à 75 degrés (Weyl).

MYOSINE.

Origine. — Cette matière a été découverte par Kühne dans les muscles des cadavres et dans le plasma des liquides musculaires pendant la vie.

Préparation. — 1° Kühne a extrait la myosine du suc musculaire des grenouilles. On tue ces animaux, on laisse couler la plus grande partie du sang, puis on injecte dans l'aorte une solution de sel marin à 5 pour 100 jusqu'à ce que le liquide sorti des veines soit complètement incolore. Après avoir disséqué les muscles on les lave avec la solution de chlorure de sodium refroidie, puis on les fait geler.

Les muscles gelés sont alors divisés en morceaux très fins, puis exprimés vers 15 à 20 degrés.

On obtient ainsi un liquide non filant, jaunâtre, un peu trouble, à réaction alcaline. On le verse alors dans un grand excès d'eau distillée; la myosine se précipite en petites masses sphériques; la liqueur aqueuse devient acide et contient le sérum musculaire.

2° On pile dans un mortier de la chair musculaire avec du sel, on ajoute l'eau jusqu'à ce que la solution contienne environ 5 à 10 pour 100 de sel, on laisse en digestion pendant vingt-quatre heures, on exprime sur une toile, et dans la partie filtrée on précipite la myosine par un excès d'eau distillée.

Propriétés. — La myosine est insoluble dans l'eau; elle se dissout assez facilement dans les solutions de sel marin contenant de 5 à 10 pour 100 de sel.

La myosine peut même se précipiter de ces solutions en cristaux.

La myosine est soluble dans les liqueurs alcalines.

Les acides et les alcalis très dilués dissolvent la myosine.

Les solutions alcalines de myosine se transforment rapidement en albuminates alcalins.

L'acide chlorhydrique très étendu agit sur la myosine, comme sur la plupart des albuminoïdes, en la transformant en syntonine.

La myosine peut perdre toute son eau vers 110 degrés; dans cet état, elle est cassante, et hygroscopique, de plus elle est insoluble dans les solutions de chlorure de sodium. L'alcool précipite la myosine de ses dissolutions.

La myosine est une substance nettement basique : elle renferme toujours une faible proportion de calcium, de magnésium et d'acide phosphorique, combinés à la matière organique. Ces substances peuvent facilement être enlevées à la myosine par l'action des acides étendus et la myosine se transforme alors en syntonine.

La myosine possède un pouvoir rotatoire; la syntonine qui en dérive, possède aussi le pouvoir rotatoire, mais la myosine et la syntonine perdent leur pouvoir rotatoire lorsqu'on les soumet à l'action prolongée d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 pour 100.

Le tissu musculaire renferme, outre la myosine, une substance analogue aux nucléines, que l'auteur désigne sous le nom de *myostroïne*, base faible qui, à une température élevée ou en présence des acides étendus, se décompose en syntonine, en *chondropeptone* et en lécithine.

Ces deux produits existent dans les *nucléines* du lait de vache et de la levure de bière.

La *myosine* et la *myostroïne* constituent 75 pour 100 de la masse solide des muscles (Danilewski).

SUBSTANCE FIBRINOGÈNE.

Extraction. — On suit pour l'extraction de la substance fibrinogène la même méthode que pour l'extraction de la paraglobuline.

On prend le liquide contenu dans le péricarde du bœuf ou le liquide de l'hydrocèle, on l'étend d'eau, on fait passer un courant de gaz carbonique ou on sature exactement par l'acide acétique; il se forme un précipité bien différent de celui obtenu précédemment dans la préparation de la substance fibrinoplastique, il est gluant et adhère au vase.

On peut aussi l'obtenir par la précipitation des liquides qui la contiennent au moyen d'un mélange de 3 parties d'alcool et 1 partie d'éther.

Propriétés. — La substance fibrinogène décompose l'eau oxygénée; la substance fibrinoplastique agit de même.

La substance fibrinogène a la propriété de produire un précipité floconneux

quand elle est mélangée aux sérosités des hydrocèles, des exsudats péritonéaux, péricardiques ou pleuraux. Elle précipite également la solution de paraglobuline ou substance fibrinoplastique.

Ce corps est insuffisamment étudié; il n'est pas encore démontré qu'il soit un principe immédiat défini.

Il existe évidemment dans le sang un principe pouvant se coaguler sous certaines influences, jusqu'ici mal déterminées; mais on n'a pas encore de mode de préparation pour l'isoler à l'état de pureté, et il est probable que le produit obtenu par le procédé indiqué plus haut est un mélange encore bien complexe.

SUBSTANCE FIBRINOPLASTIQUE OU PARAGLOBULINE.

La substance fibrinoplastique est contenue dans la plupart des liquides de l'organisme vivant, principalement dans le sérum et le plasma du sang.

Cette substance fibrinoplastique est soluble dans l'eau, et non spontanément coagulable; elle peut être précipitée de ses solutions par un courant d'acide carbonique, en flocons légers.

Cette matière a la propriété remarquable de produire en quelques instants la coagulation de substances qui ne sont pas spontanément coagulables, tels sont le liquide péricardial, l'hydrocèle, le liquide de la plèvre; on l'a nommée, en raison de cette propriété, substance fibrinoplastique et paraglobuline en raison de cette analogie avec la globuline que l'on rencontre dans le cristallin.

La paraglobuline se dissout très facilement dans les solutions étendues d'alcalis ou de carbonates alcalins, dans les solutions acides, et dans les solutions étendues de sel marin. Elle est reprécipitée de nouveau si on neutralise exactement les solutions. Si cependant on chauffe vers 60 degrés la matière floconneuse précipitée par l'acide carbonique, elle perd sa propriété de se dissoudre dans l'eau et les acides faibles. L'alcool ne lui enlève pas sa solubilité.

La paroglobuline se comporte comme les matières albumineuses en général quand on la soumet à l'action des alcalis concentrés et des acides concentrés.

Elle se distingue de la globuline en ce qu'elle ne précipite pas par la chaleur et par l'alcool.

La substance fibrinoplastique ne coagule pas spontanément toutes les substances protéiques coagulables; elle ne détermine ce phénomène que dans les liquides albumineux contenus dans l'organisme, particulièrement dans le plasma du sang. Il faut donc, pour qu'il y ait coagulation, qu'un second produit spécial aux liquides albumineux de l'organisme prête son concours; ce principe qui a été isolé est le fibrinogène.

Préparation de la paraglobuline. — On obtient de la paraglobuline en précipitant avec précaution le sérum du sang étendu de vingt fois son volume d'eau, par l'acide acétique. On lave ce précipité à l'eau. Il vaut mieux faire passer dans le sérum étendu de dix fois son volume d'eau un courant d'acide carbonique jusqu'à coagulation; on lave le coagulum à l'eau chargée d'acide carbonique.

La substance fibrinoplastique ainsi préparée est insoluble dans l'eau purgée d'air, et soluble dans l'eau chargée d'oxygène. Cette solution est opalescente et précipite par l'acide carbonique.

Eichwald l'obtient de la façon suivante :

Le sérum du sang est étendu de dix fois son volume d'eau, on fait passer un courant d'acide carbonique, on filtre. Le coagulum est lavé à l'eau distillée tant que les eaux de lavage précipitent le mélange d'acide acétique et de cyanure jaune, ou le nitrate d'argent.

Propriétés. — Suivant Eichwald, elle est insoluble dans l'eau aérée ; suivant Kühne, elle y serait au contraire soluble.

Elle est soluble dans l'acide acétique et les acides minéraux étendus.

Les alcalis précipitent la paraglobuline complètement de ses solutions acides, par neutralisation.

La paraglobuline neutre ne précipite point par l'eau même à l'ébullition, elle se coagule par l'addition d'un sel neutre, mais possède alors une réaction alcaline. Dans cet état elle se dissout facilement dans les acides un peu concentrés, plus difficilement dans les acides étendus.

Les acides chlorhydrique, sulfurique, acétique, nitrique précipitent la paraglobuline de ses solutions, elle se dissout facilement dans un petit excès de l'un des trois premiers acides ; l'acide nitrique jaunit le coagulum.

Les solutions neutres de paraglobuline sont précipitables par l'alcool concentré et en grand excès.

Elle précipite les sels de plomb, d'argent, de mercure, de cuivre ; ce dernier précipité se redissout dans un excès de réactif avec une belle coloration bleue.

L'acide carbonique précipite incomplètement les solutions neutres de paraglobuline, la précipitation est complète en présence de chlorure de sodium.

Cependant, quand la liqueur est très étendue, l'acide carbonique seul peut précipiter complètement la paraglobuline.

PARAGLOBULINE D'EICHWALD.

Cette paraglobuline possède la plus grande analogie avec l'albumine du sérum ; on peut cependant la distinguer de cette dernière par les réactions suivantes :

1° Le contact prolongé de cette paraglobuline avec l'eau ne lui fait pas perdre sa solubilité dans les sels alcalins ;

2° Les solutions de paraglobuline dans le chlorure de sodium précipitent plus facilement que les solutions salées d'albumine du sérum, par addition d'un grand excès d'eau ;

3° L'acide chlorhydrique la rend plus facilement insoluble dans les sels neutres.

La paraglobuline de Kühne ou substance fibrinoplastique de Schmidt est, suivant Weyl, identique avec la globuline, avec le sérum-caséine de Kühne, avec la globuline de Heynsius.

Le sérum, suivant ce chimiste, ne contient qu'une globuline qui précipite par l'acide carbonique lorsqu'on étend le sérum de quinze fois son volume d'eau. Elle précipite également dans ces mêmes conditions lorsqu'on ajoute de l'acide acétique.

M. Weyl désigne cette matière protéique sous le nom de *sérum-globuline.*

D'après Heynsius, ces différentes variétés ne seraient que des albuminates en état différent de dissociation (*Arch. néerland.*, t. X, p. 1).

On a trouvé la paraglobuline dans l'urine des albuminuriques (Senator Pétri, *Maly's Jahresber.*, 1874, p. 202; 1876, p. 147).

Les indications les plus contradictoires sont publiées au sujet de la paraglobuline. Il n'en ressort que ceci :

Les liquides albumineux de l'organisme contiennent une matière protéique insoluble dans l'eau pure, soluble dans les solutions faiblement alcalines ou chargées de 1 à 10 pour 100 de chlorure de sodium.

Les acides faibles, et même le gaz carbonique, précipitent ces solutions et un léger excès d'acide les redissout.

II

CASÉINES ANIMALES

Les caséines animales sont des matières protéiques de la classe des globulines, solubles dans l'eau et incoagulables par la chaleur seule.

On en distingue deux espèces :

La *caséine du lait*, que l'on considère souvent comme un albuminate.

Nous renvoyons, pour l'étude du lait et de la caséine, considérée au point de vue biologique, au tome IX de l'*Encyclopédie chimique*, p. 529, 531 et 666;

La *caséine du sérum.*

On a également décrit, sous le nom de caséine artificielle, une sorte d'albuminate formé par la dissolution de certains albuminoïdes à la faveur d'un alcali.

CASÉINE DU LAIT.

La caséine est la matière protéique renfermée dans le lait des mammifères à l'état de dissolution. Elle reste en dissolution à la faveur d'un alcali; car, si on vient à acidifier le lait, immédiatement la caséine se coagule.

La caséine forme la majeure partie des fromages, elle y est mélangée aux matières grasses du lait et au produit de la putréfaction des matières extractives du lait.

Quelques auteurs admettent la présence de la caséine dans le sang, surtout dans le sang des enfants en bas âge et dans le sang des femmes enceintes peu de temps avant la délivrance.

On a encore signalé la présence de la caséine dans le liquide musculaire interstitiel, dans le suc du thymus, des tissus cellulaires élastiques, dans le jaune d'œuf et dans l'allantoïne.

Dans le lait des mammifères, elle existe dans une proportion variable de 3 à 17 pour 100.

Suivant Braconnot, Berzelius admettait dans le lait des mammifères la présence de deux caséines : l'une soluble, et l'autre insoluble, cette dernière se trouvant dans le lait à l'état de suspension.

On n'a jamais obtenu la caséine soluble exempte d'alcali, ce qui fait croire à certains auteurs que la caséine se trouve en solution dans le lait combinée à la potasse.

Pendant longtemps on a considéré l'albumine précipitée du lait par les acides comme identique avec l'albumine ordinaire coagulée ; il est vrai que ces deux substances ont une composition élémentaire très voisine.

PRÉPARATION.

Préparation de la caséine soluble. — On peut, pour extraire du lait cette variété de caséine, opérer de la manière suivante :

Le lait frais est d'abord écrémé, puis on l'évapore au bain-marie ; une partie de la caséine devient insoluble pendant cette opération, l'autre restant soluble ; le résidu de l'évaporation est épuisé par l'éther, dans le but d'enlever les matières grasses, et l'on reprend par l'eau, qui dissout la caséine et le lactose; on lave le précipité avec de l'alcool. La liqueur qu'on obtient est une solution de caséine, toujours accompagnée de lactose et d'alcali.

Cette caséine contient 17-18 pour 100 d'azote. Elle forme une masse amorphe d'un jaune d'ambre, sans odeur, mais ayant une saveur fade.

Elle ne se redissout plus complètement dans l'eau; sa solution n'est plus coagulable par l'alcool, et elle dépose par évaporation une pellicule de caséine qui se renouvelle à mesure qu'on l'enlève.

On n'obtient pas de caséine soluble en précipitant le lait par l'acétate de plomb et en décomposant par l'acide sulfhydrique le précipité formé.

Muller a été amené à considérer la caséine du lait comme existant dans le lait, non à l'état de combinaison avec les alcalis, mais à l'état de modification soluble. Cette modification peut s'obtenir par la dialyse d'une solution alcaline de caséine.

La caséine est dissoute dans la soude à 1 pour 100, une autre portion dans du phosphate de soude et on soumet à la dialyse jusqu'à ce que les liquides du dialyseur soient neutres. Ils ne coagulent pas par la chaleur, mais sont précipités par l'alcool et l'acide sulfurique.

La caséine dialysée contenait, dans le premier cas, 0,11 pour 100 de cendres, et 0,16 dans le second (*Zeitschr.*, t. CII, p. 49, 1868, n° 1).

CASÉINE COAGULÉE.

Préparation. — 1° Pour obtenir la caséine du lait, on traite ce liquide frais par un excès de sulfate de magnésie. Il se forme un précipité qu'on lave avec une dissolution saturée de sulfate de magnésie. Il est redissous dans l'eau, puis on filtre. Enfin on précipite cette solution de caséine par l'acide acétique. Ce procédé est avantageux pour isoler la caséine du lait de femme qui ne précipite que très peu par les acides acétique et chlorhydrique.

2° On peut encore précipiter le lait étendu d'eau par l'acide acétique, et agiter le précipité avec l'éther pour le débarrasser de la graisse qu'il peut contenir, après l'avoir bien lavé à l'eau acidifiée par l'acide acétique.

3° Le lait est traité par la soude caustique; on l'agite ensuite avec l'éther et on sépare la couche aqueuse de la couche éthérée. La couche aqueuse est précipitée par l'acide acétique.

4° On acidifie du lait récent par de l'acide sulfurique étendu, on chauffe le mélange. La caséine se précipite sous forme d'une masse que l'on pétrit plusieurs fois dans l'eau pure. On la dissout ensuite à froid dans le carbonate de soude concentré; cette solution est trouble. On l'abandonne à elle-même à une température de 20 degrés, le beurre qui est en suspension dans le liquide vient se rassembler à la surface. On enlève la majeure partie de la couche de beurre, on soutire avec un siphon la couche liquide qui se trouve au-dessous. On précipite de nouveau la caséine de la solution alcaline au moyen de l'acide sulfurique étendu, et on recommence à la pétrir sous un filet d'eau. Après ce traitement, le produit est encore un peu soluble dans l'eau; cette dissolution évaporée laisse déposer une pellicule qui se reforme à mesure qu'on l'enlève.

En ajoutant alors doucement à la liqueur une solution faible de carbonate de soude, on en précipite toute la caséine qu'on peut laver ensuite à l'eau, et débarrasser par ce lavage de toute substance étrangère. Elle devient insoluble en perdant ses dernières traces d'acide. On l'épuise par l'éther et l'alcool, pour lui enlever les matières grasses qui auraient pu être entraînées (Rochleder).

On peut aussi chauffer le lait jusqu'à une température voisine de l'ébullition, coaguler le liquide par l'acide acétique, laver longtemps à l'eau le coagulum, épuiser ce coagulum par l'alcool et l'éther, le sécher, le réduire en poudre, puis le soumettre à de nouvelles digestions dans l'éther (Dumas et Cahours).

5° Un procédé qui donne de bons résultats est celui qui consiste à coaguler le lait par l'acide chlorhydrique, à laver le coagulum d'abord à l'eau, puis à l'eau additionnée de 2 ou 3 centièmes du même acide, puis de nouveau à froid avec de l'eau pure. On obtient ainsi une masse gélatineuse qui se dissout complètement dans beaucoup d'eau à 40 degrés. Cette solution est filtrée. On y ajoute petit à petit du carbonate d'ammoniaque, on lave bien le précipité et on l'épuise par l'alcool et par l'éther (Bopp).

6° On peut encore étendre le lait frais de quatre fois son volume d'eau, et en séparer la crème par filtration. On épuise celle-ci par l'alcool, l'éther, le sul-

fure de carbone ; la caséine insoluble reste sous forme d'une masse farineuse analogue à la caséine produite par la coagulation du lait par l'acide acétique.

La caséine insoluble contient 14,87 pour 100 d'azote.

CASÉINE ARTIFICIELLE.

Les albumines traitées par les alcalis en dissolution se transforment en une matière protéique en tout point identiques avec la caséine du lait.

Cette matière, obtenue pour la première fois par Mulder, fut désignée par lui sous le nom de protéine. Lieberkühn et les chimistes allemands la nomment albuminate ; on l'appelle souvent albuminoïde.

On ne peut distinguer la caséine de la protéine qu'en ayant recours aux phénomènes de polarisation rotatoire. Le pouvoir rotatoire de ces corps, pour la raie D, est :

	Solution dans le sulfate de magnésie.	Soude étendue.	Potasse concentrée.	Acide chlorhydrique étendu.
Caséine	— 80	— 76	— 91	— 87
Albumine des œufs	»	»	— 47	»
Albumine du sérum	»	»	— 86	— 71
				avec HCl concentré.
Albumine coagulée	»	»	— 58,5	— 78,7

Préparation. — Pour obtenir la caséine artificielle, on doit, suivant Lieberkühn, opérer comme il suit :

Le blanc d'œuf est étendu de son volume d'eau et agité fortement, on le filtre, on le concentre jusqu'à ce qu'il soit réduit à la moitié de son volume primitif, sans dépasser 46 degrés. On laisse refroidir et on ajoute goutte à goutte la lessive de soude ou de potasse jusqu'à ce que le liquide soit pris en gelée. Cette gelée est découpée en petits morceaux et lavée sur une toile à grande eau pour éliminer l'excès d'alcali. On obtient alors une masse neutre formée par la combinaison de l'alcali avec l'albumine : cette combinaison, dissoute dans l'eau, est précipitée par l'acide acétique. Les flocons précipités se réunissent au fond du vase en masse fibreuse.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE LA CASÉINE

La caséine soluble, préparée par un des procédés indiqués plus haut, se présente sous forme d'une masse amorphe d'un jaune ambré, inodore, doué d'une saveur fade.

Elle n'est plus complètement soluble dans l'eau ; cette solution ne se coagule pas par la chaleur, mais par évaporation elle se recouvre d'une pellicule qui se reforme quand on l'enlève.

L'alcool coagule les dissolutions de caséine, mais, en même temps, une par-

tie de la caséine entre en dissolution; si l'alcool est absolu, il rend la caséine coagulée complètement insoluble dans l'eau.

Solubilité de la caséine dans l'eau. — Schmidt a montré que la présence des sels neutres ne joue aucun rôle dans la dissolution de la caséine, comme plusieurs auteurs l'ont affirmé. Il soumet le lait à la dialyse pour éliminer les sels minéraux qu'il contient. La caséine se sépare dans le vase intérieur sous forme d'un précipité floconneux très léger. Ce précipité est soluble dans la soude et dans l'acide acétique. Si la dialyse ne dure pas suffisamment longtemps (moins de trente à quarante heures), on obtient, dans le vase intérieur, une solution de caséine à peu près exempte de graisse. Les acides précipitent la caséine de cette solution. Quand Schmidt a prolongé la diffusion pendant longtemps, il a trouvé, dans la partie diffusée, une petite quantité d'albumine, une matière azotée cristallisable qui, d'après lui, constitue le principe dissolvant de la caséine et du phosphate de calcium (*Nouv. répert. de pharm.*, t. XXIV, p. 315).

Pour confirmer l'opinion qu'il avait émise, Schmidt a précipité par l'acide acétique le lait étendu. La caséine ainsi obtenue, bien lavée, dissoute dans la soude, dégraissée à l'éther, et, soumise à la dialyse, donne dans le dialyseur une liqueur neutre d'où on peut précipiter la caséine par les acides.

La partie diffusée a la propriété de dissoudre la caséine en solution.

La caséine précipitée du lait par la présure ne peut pas se dissoudre dans le liquide diffusé.

Les solutions de caséine pure dans les alcalis se coagulent vers 130 et 150 degrés en vases clos (Hammarsten, *Maly's Jahresb.*, 1874, p. 154).

La coagulation des substances albuminoïdes, soit sous l'influence de la chaleur, soit sous l'influence de la présure, dans le cas de la caséine aurait pour cause le dédoublement de ces albuminoïdes en deux principes immédiats : l'un, très peu soluble, en très faible proportion; l'autre, presque soluble, et en très grande proportion.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE LA CASÉINE

Action des acides. — Tous les acides, même les acides organiques, l'acide acétique et l'acide lactique, précipitent les solutions de caséine; les précipités formés sont susceptibles de se redissoudre dans un excès de l'acide précipitant; ces solutions donnent alors une pellicule par évaporation au contact de l'air. Les précipités, bien lavés, rougissent le papier bleu de tournesol, mais ne communiquent à l'eau aucune réaction acide, même par ébullition prolongée.

Les acides minéraux précipitent les solutions de caséine, même lorsque cette dernière est dissoute à la faveur d'un acide organique ou d'un acide minéral plus faibles que l'acide précipitant. Mulder avait considéré ces précipités comme des combinaisons de la caséine avec les acides; mais il est probable que cette

assertion est erronée, car lavés longtemps avec de l'eau que l'on renouvelle constamment, ils finissent par perdre tout leur acide. Le tanin précipite la caséine.

L'acide chlorhydrique concentré donne, avec la caséine, une coloration bleue, et il se forme les mêmes produits de décomposition qu'avec l'albumine.

L'acide chlorhydrique étendu agit d'une façon toute différente ; lorsqu'on délaye la caséine dans cet acide, elle s'y dissout presque complètement, le résidu insoluble est formé par des traces de matières grasses, et le liquide possède toutes les propriétés des solutions d'albumine.

Elle dévie à gauche les rayons de lumière polarisée.

La caséine se combine avec les acides minéraux et organiques ; on a pu obtenir le chlorhydrate, le chloroplatinate, le sulfate, le chromate, etc...

La combinaison se fait directement entre la caséine dissoute dans un alcali étendu et les acides étendus. Ces combinaisons sont insolubles, elles se précipitent sous forme de coagulum soluble dans un excès d'acide.

Lorsqu'on traite de la caséine sulfurique par l'acide chlorhydrique en grand excès, on obtient une dissolution qui, traitée par le bichlorure de platine, fournit un précipité dont la composition correspond à :

$$C^{108}H^{97}Az^{14}O^{29}.SO^3 + HCl + PtCl^2 + 4HO.$$

Les combinaisons de la caséine avec les acides acétique, iodhydrique, sulfocyanique sont toutes décomposées par l'eau.

La caséine acétique est celle qui se décompose le plus facilement par lavage prolongé avec l'eau.

La caséine, dissoute dans l'acide acétique, fournit un liquide limpide ; évaporé à sec dans le vide, ce liquide laisse une masse cornée, inodore, sans saveur, contenant 33,1 pour 100 d'acide acétique.

Dans des conditions analogues, l'acide butyrique forme également une combinaison.

SELS DE CASÉINE.

Suivant certains chimistes, la caséine peut jouer le rôle de base, et former, avec les acides, des sels qui seraient définis.

MM. Millon et Commaille ont obtenu un certain nombre de ces composés en opérant de la façon suivante :

On dissout la caséine dans la soude étendue et on verse cette liqueur dans la solution étendue de l'acide avec lequel on veut combiner la caséine, on exprime le précipité qui se forme, on le lave à l'eau, à l'alcool, à l'éther, et on le redissout dans la lessive de soude, d'où il est de nouveau précipité par l'acide. Les sels ainsi obtenus sont représentés par les auteurs de ce travail de la façon suivante :

Chlorhydrate de caséine.......	$C^{54}H^{97}Az^{14}O^{10}.HCl$ (atom.).
Chloroplatinate..............	$2(C^{54}H^{97}Az^{14}O^{10})PtCl^4.2HCl$.
Azotate.....................	$C^{54}H^{97}Az^{14}O^{10}AzO^3 + 4H^2O$.
Oxalate.....................	$(C^{54}H^{97}Az^{14}O^{10}) - O - CO$.
	$C^{54}H^{97}Az^{14}O^{10} - O - CO$.
Sulfate.....................	$2(C^{54}H^{97}Az^{14}O^{10})SO^4 + 2H^2O$.
Chromate...................	$2(C^{54}H^{97}Az^{14}O^{10})CrO^4 + 4H^2O$.

Ces sels sont des masses coagulées, insolubles dans l'eau, et solubles dans les acides.

Action des alcalis. — La solution de potasse caustique dissout très facilement la caséine coagulée, même si la lessive potassique est assez étendue ; par l'ébullition la potasse se sulfure.

Si la caséine est en masse jaune, dans un état de dessiccation plus complet, elle ne se dissout plus dans la lessive alcaline étendue. La solution alcaline de caséine fournit les réactions de la caséine du lait ; cette solution, ne contenant pas ou très peu de phosphates alcalins, précipite dès qu'on l'acidifie par l'acide acétique ou qu'on y fait passer un courant de gaz carbonique ; la précipitation est d'autant plus complète que la liqueur est moins alcaline.

L'albuminate neutre obtenu par le procédé de Lieberkühn est complètement précipité par le gaz carbonique ; s'il est en solution alcaline, la précipitation n'est que partielle.

En présence des phosphates, les solutions de caséine ne précipitent pas, même à l'ébullition, en présence d'acide acétique, d'acide phosphorique normal et d'acide lactique.

Il est donc probable que dans le lait les phosphates qu'il contient jouent un rôle analogue et empêchent la coagulation du lait.

Les carbonates alcalins dissolvent une grande quantité de caséine, il en est de même du phosphate de soude ; la réaction alcaline de ce sel disparaît par la dissolution de la caséine.

L'action des alcalis caustiques fondus est la suivante :

Chauffée avec de la potasse en morceaux, la caséine subit une décomposition complète, elle se scinde en produits de dédoublement qui se rattachent aux produits observés dans ce genre de décomposition.

Il se dégage d'abord de l'ammoniaque, des amines, puis de l'hydrogène. La masse, d'abord d'un brun foncé, s'éclaircit, devient jaune ; elle est complètement soluble et est constituée par de la tyrosine, de la leucine, des valérate, butyrate, oxalate de potasse et le sel de potasse d'un acide spécial à odeur d'excréments (Liebig).

Action des sels métalliques. — Les solutions de sel marin et de chlorate de potasse dissolvent facilement la caséine ; ces solutions ne se coagulent pas par la chaleur, mais elles se couvrent peu à peu, au contact de l'air, d'une pellicule analogue à celle que l'on observe quand on chauffe le lait. L'analyse de Scherer a montré qu'elle renferme plus de carbone que la caséine.

Le chlorure, le sulfate, l'acétate de calcium ne précipitent les solutions de caséine qu'à chaud.

La caséine, chauffée avec le carbonate de chaux, donne une combinaison insoluble dans l'eau et durcissant beaucoup au contact de l'air; avec la chaux, elle forme un composé analogue.

Le bichlorure de mercure donne, avec la caséine soluble, un précipité blanc très abondant, soluble dans l'acide acétique et dans un excès d'alcool; le précipité est probablement du caséinate de mercure ou de l'albuminate de mercure, car il ne contient point de chlore.

L'acétate de plomb, les aluns, le protonitrate de mercure, le sulfate de cuivre donnent également des précipités avec la caséine soluble.

La caséine, oxydée par le permanganate de potasse, à l'ébullition, fournit 7 pour 100 d'ammoniaque.

Dans les mêmes conditions, l'albumine en fournit 12 pour 100 (Wanklyn).

Le lait et les solutions de caséine dans les alcalis, chauffés en vases clos à 150 degrés, se coagulent.

Cette coagulation serait due au dédoublement de la caséine en une substance peu soluble, formée en grande proportion, et en une autre substance, très soluble, formée en proportion faible (Hammarsten, *Maly's Jahresber.*, 174, p. 154).

Ces faits ont été confirmés par M. Béchamp, qui a reconnu que la caséine, chauffée à 140 degrés, se décompose en une substance peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide acétique et en une substance très soluble dans l'eau (*Compt. rend.*, t. LXXVIII).

CASÉINATES DOUBLES.

La caséine peut former, avec les bases, des sels que certains auteurs considèrent comme définis. On obtient également des composés doubles renfermant, unis à la caséine :

La chaux et l'oxyde de cuivre;
La baryte et l'oxyde de cuivre;
Un alcali et l'oxyde de cuivre;
Un alcali et l'oxyde de zinc;
La magnésie et l'oxyde de cuivre.

Ces sels doubles se préparent en général en dissolvant les oxydes hydratés dans le caséinate alcalin; on précipite ensuite par l'alcool.

ACTION DE LA PRÉSURE

Les solutions de caséine sont rapidement coagulées au contact de la muqueuse de la caillette (quatrième estomac) des jeunes veaux. La substance qui détermine cette coagulation rapide est dite *présure*.

Liebig, pour essayer d'expliquer cette réaction, admet que la présence de la muqueuse de l'estomac, par la présure qu'elle fournit, détermine une fermentation spéciale qui transforme la lactine du lait en acide lactique ; ce serait alors ce dernier qui agirait en vertu de son acidité et déterminerait la coagulation de la caséine.

A l'appui de cette explication, on a reconnu que le lait coagulé par la caillette à la température de 40 degrés présente toujours une solution acide.

Selmi et Heintz ont cependant montré depuis que le lait peut être, après addition de carbonate de soude, coagulé par la présure, bien qu'il conserve une réaction alcaline (voy. *Encyclopédie chimique*, t. IX, p. 128 à 178).

COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DE LA CASÉINE

La caséine a été analysée par divers chimistes, notamment par Mulder, Scherer, Rochleder, Walther, Verdeil.

Nous empruntons au *Traité de Chimie organique*, de Gerhardt, le tableau suivant :

	MULDER	SCHERER			ROCHLEDER		WALTHER	VERDEIL
		Par l'alcool	Par l'aigri du lait	Par l'acide acétique	Par l'acide sulfurique	Par l'acide acétique		
Carbone	54,2	53,7	54,0	53,8	53,8	53,7	»	»
Hydrogène...	7,2	7,2	7,2	7,4	7,1	7,2	»	»
Azote........	15,8	15,6	15,7	15,7	»	»	»	»
Soufre.......	0,4	»	»	»	»	»	1,0	0,9
Oxygène.....	»	»	»	»	»	»	»	»

	DUMAS ET CAHOURS						RÜLING	
	De vache, par l'acide acétique	De chèvre, par l'acide acétique	D'ânesse, par l'acide acétique	De brebis, par l'acide acétique	De femme, par l'alcool	Du sang, par l'alcool faible et bouillant		
Carbone	53,5	53,6	53,7	53,5	53,5	53,8	53,4	53,7
Hydrogène...	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1	7,2	7,1
Azote........	15,8	15,8	16,0	15,8	15,8	15,9	15,9	1,0
Soufre.......	»	»	»	»	»	»	»	»
Oxygène.....	»	»	»	»	»	»	»	»

On voit que ces expérimentateurs ont obtenu sensiblement les mêmes chiffres que dans l'analyse des divers genres d'albumines.

APPLICATIONS INDUSTRIELLES

La caséine a été employée, avec beaucoup de succès autrefois, dans l'impression des tissus pour le fixage de certaines matières colorantes; mais, en raison du bouleversement apporté dans l'industrie des teintures par la découverte des matières colorantes dérivées de l'aniline, l'emploi de la caséine est à peu près abandonné.

Nous empruntons au *Traité des Matières colorantes*, de M. Schutzenberger, les passages suivants :

« L'usage des matières albuminoïdes, et surtout de l'albumine, dans fixation des couleurs sur les tissus a pris un grand développement et tend encore à se généraliser.

« Elles fonctionnent sous ce rapport de deux manières bien distinctes. Tantôt il se produit, en vertu d'une affinité spéciale, une véritable combinaison chimique entre la matière colorante et le composé azoté. Ainsi, en imprimant sur coton une dissolution aqueuse de violet d'aniline (indisine) et d'albumine, la couleur après dessiccation est terne et sans éclat; de plus, elle n'est pas fixée; mais vient-on à soumettre l'étoffe à l'action de la vapeur d'eau, il se produit, en même temps que la coagulation, une véritable teinture de l'albumine et la belle nuance violette se développe. Dans ce cas, l'albumine fonctionne comme mordant.

« D'autres fois, mélangée en dissolution à une couleur insoluble réduite en poudre impalpable, elle est coagulée par la chaleur en présence de la fibre textile et forme alors une espèce de vernis fortement adhérent, qui tient emprisonnées les petites particules de la matière colorée. Celle-ci est alors fixée par une action purement mécanique.

« Dans ce dernier cas, la manière d'agir de l'albuminoïde est indépendante de la nature de la couleur, qui ne doit remplir qu'une seule condition, l'insolubilité. »

CASÉINE DU SÉRUM.

Sous cette dénomination, Kühn et Eichwald désignent une matière albuminoïde préparée après avoir étendu le sérum de dix fois son volume d'eau. Dans la liqueur obtenue, laquelle est précipitable par l'acide acétique et par le gaz carbonique, on fait passer un courant de gaz carbonique qui précipite la paraglobuline : on la sépare par filtration; on additionne la liqueur filtrée d'une proportion assez forte d'acide acétique, on porte à l'ébullition; on abandonne la liqueur à elle-même, et elle dépose une substance grisâtre, dite caséine du sérum. On la lave parfaitement à l'eau distillée.

Propriétés. — La caséine du sérum est insoluble dans l'eau, mais, par suite d'un séjour prolongé dans ce liquide, elle finit par se dissoudre après avoir subi une transformation.

La soude caustique en solution au centième la dissout au bout d'un temps variable, cette solution est neutre et précipite la caséine par l'action d'un courant d'acide carbonique ; la précipitation est presque complète si l'on ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction très faiblement acide.

Les solutions alcalines de cet albuminoïde ne sont pas coagulables par la chaleur. Elles deviennent coagulables si l'on ajoute du chlorure de sodium.

La caséine du sérum mise en suspension dans les milieux faiblement acides s'y gonfle et quelquefois s'y dissout complètement ; elle est précipitée de ces solutions par neutralisation.

III

CASÉINES VÉGÉTALES

LÉGUMINE OU CASÉINE VÉGÉTALE.

Au commencement de ce siècle, Einhof a le premier signalé la présence de cette substance, qu'il appela substance végéto-animale. Il la trouva dans les pois, les haricots, les lentilles.

Plusieurs chimistes, entre autres Proust, A. Vogel, Boullay examinèrent une matière semblable contenue dans les amandes et qu'ils nommèrent *amandine*. Ils considérèrent cette substance comme identique avec la caséine du lait.

Liebig, à la suite d'un grand nombre d'analyses et de l'examen des propriétés de cette substance, fut conduit à la considérer comme identique avec la caséine du lait.

Dumas et Cahours, au contraire, considèrent la caséine du lait et la légumine comme deux corps différents, leurs analyses accusant plus de carbone et un peu moins d'azote dans la légumine que dans la caséine.

Ritthausen, qui a repris l'étude des principes immédiats contenus dans les graines des légumineuses, admet l'existence de trois sortes de caséines végétales :

1° Le gluten caséine, qui constitue la partie du gluten insoluble dans l'alcool ;

2° La légumine ;

3° La conglutine.

Les propriétés et la composition de la légumine et de la conglutine décrites par Ritthausen sont assez différentes de celles indiquées anciennement pour ces composés.

L'acide phosphorique, suivant ce même chimiste, entre dans la constitution de la molécule de ces albuminoïdes.

Suivant Weyl, la caséine des semences fraîches n'existe pas ; les matières protéiques décrites sous ce nom résultent des réactions de préparation.

Préparation. — 1° Les pois et les amandes douces sont, suivant Dumas et Cahours, les fruits qui conviennent le mieux à l'extraction de la légumine.

On les concasse assez finement et on les met en digestion dans de l'eau tiède pendant deux ou trois heures. On triture ensuite la masse dans un mortier, de manière à former une bouillie à laquelle on ajoute environ son poids d'eau froide; on laisse encore macérer quelques heures, on filtre le tout sur une toile, on laisse égoutter et on exprime. La liqueur filtrée, abandonnée au repos, laisse déposer une certaine quantité de fécule, on filtre encore une fois sur un filtre en papier et on verse peu à peu dans le liquide de l'acide acétique, étendu d'environ huit à dix fois son poids d'eau. Il faut avoir soin de ne point ajouter un excès d'acide acétique. La légumine précipite en flocons assez faciles à séparer par filtration, on les lave pendant longtemps à l'eau, puis à l'alcool. Enfin, on dessèche la masse et on la met en digestion dans l'éther pour lui enlever les matières grasses qu'elle contient, on la dessèche ensuite jusqu'à 140 degrés dans le vide.

2° Pour purifier complètement la légumine préparée par le procédé de Dumas et Cahours, Rochleder la dissout dans la potasse étendue, filtre cette solution sur de l'amiante ou du coton de verre et neutralise exactement l'alcali par l'acide acétique. La légumine précipite; on lave ce précipité à l'eau froide, à l'alcool et enfin à l'éther, s'il n'a pas été lavé avec ce liquide avant la purification par ce procédé.

3° Ritthausen a un peu modifié le procédé employé par Dumas et Cahours pour la préparation de la légumine.

Il épuise à plusieurs reprises par l'eau froide (4 à 8 degrés) les graines broyées dans un mortier, en laissant à chaque fois l'eau en contact pendant vingt-quatre heures et en précipitant l'eau décantée par un huitième environ d'acide acétique. Une fois les précipités rassemblés, on décante, on jette sur un filtre et on lave avec de l'alcool à 50 pour 100 qui contracte la légumine et permet de la détacher facilement du filtre. On la laisse quelque temps en contact avec l'alcool absolu, puis on la lave à l'éther jusqu'à épuisement complet; on la traite de nouveau par l'alcool absolu et on l'abandonne à la dessiccation dans le vide sec.

Souvent l'eau pure ne suffit pas pour dissoudre la légumine des graines, il faut l'alcaliniser légèrement afin de neutraliser l'acidité que présentent la plupart des graines fraîches, acidité qui empêche la dissolution de la matière protéique.

Propriétés. — On constate un désaccord complet en ce qui concerne les propriétés attribuées à la légumine.

La légumine, précipitée de ses dissolutions concentrées, offre toujours un aspect nacré et chatoyant; précipitée de ses dissolutions faibles, elle se présente sous forme de flocons.

Elle est insoluble dans l'eau bouillante, mais l'eau froide en dissout une assez grande proportion. Cette solution, portée à une température voisine de l'ébullition, se trouble, et la légumine se dépose bientôt sous forme de flocons cohérents (Dumas et Cahours).

La légumine est insoluble dans l'alcool, dans l'éther et la benzine, aussi bien à chaud qu'à froid.

Suivant Liebig, la solution aqueuse et froide de légumine ne se trouble pas par

l'ébullition, mais par l'évaporation de l'eau elle se couvre d'une pellicule qui se renouvelle chaque fois qu'on l'enlève.

Lorsqu'on abandonne à elle-même la solution de légumine telle qu'on l'extrait des légumineuses, elle se coagule au bout de vingt-quatre heures en un coagulum gélatineux. La liqueur surnageante paraît contenir de l'acide lactique. La légumine laisse à l'incinération des cendres contenant beaucoup de potasse partiellement à l'état de phosphate, et du phosphate de chaux et de magnésie; elles contiennent également des traces de phosphate de fer (Liebig).

La solution de légumine est coagulée par tous les acides. Ces mêmes acides ajoutés en excès redissolvent le précipité.

Les acides concentrés, l'acide acétique en particulier, sont absorbés par la légumine qui se gonfle. Le nouveau produit est soluble dans l'eau.

L'acide nitrique, agissant sur la légumine sèche, la dissout en dégageant des vapeurs rutilantes.

L'acide phosphorique tribasique précipite la légumine de ses solutions.

L'acide oxalique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide malique dissolvent aisément la légumine.

La potasse, la soude, l'ammoniaque dissolvent la légumine à froid.

Lorsqu'on a maintenu quelque temps à l'ébullition la légumine avec la potasse, on constate qu'après refroidissement il se dégage de l'hydrogène sulfuré lorsqu'on sature la solution alcaline par un acide.

La baryte et la chaux forment avec la légumine des combinaisons insolubles dans l'eau (Braconnot).

La solution de légumine n'est précipitée à froid ni par le sulfate de magnésie, ni par l'acétate de chaux, ni par les autres sels de chaux. Une très faible élévation de température produit la coagulation du mélange. Le précipité formé est alors très dur. C'est à cette réaction que doit être attribué le durcissement des légumes cuits avec des eaux crues, ou eaux calcaires.

La solution de légumine est encore coagulée par beaucoup d'autres sels métalliques.

Elle est également coagulée par l'addition de présure.

La légumine ayant éprouvé un commencement de putréfaction fait fermenter le sucre de canne avec facilité (Braconnot).

La caséine du gluten des semences de ricin donne une combinaison cuivrique renfermant 19,05 d'oxyde de cuivre; cette combinaison est soluble dans la potasse (Ritthausen et Pott, *Jour. für prakt. Chem.*, nouv. série, t. VII, p. 667).

La légumine, chauffée avec de la potasse, dégage une moins grande proportion d'ammoniaque que l'albumine, on ne trouve ni benzine ni tyrosine dans le liquide alcalin.

	DUMAS ET CAHOURS							
	LÉGUMINE							
	de pois	de lentilles	de haricots	d'amandes douces	d'amandes de prune	d'amandes d'abricot	de moutarde blanche	de noisette
Carbone	50,53	50,46	50,69	50,93	50,93	50,72	50,83	50,73
Hydrogène	6,91	6,65	6,81	6,70	6,73	5,65	6,72	6,95
Azote	18,15	18,19	17,58	18,77	18,64	18,78	18,58	18,76
Soufre et oxygène	»	»	»	»	»	»	»	»

	WILL et WARENTROP	SCHERER	JONES	ROCHLEDER				
	LÉGUMINE de légumineuses		légumine de haricots	LÉGUMINE de haricots				
Carbone	50,7	53,7	54,3	50,8	52,6	54,0	54,3	53,9
Hydrogène	7,8	7,2	7,6	6,5	7,0	7,5	7,4	7,3
Azote	14,5	15,7	15,9	14,0	14,8	14,7	14,6	15,0
Soufre et oxygène	»	»	»	»	»	»	»	»

	RÜLING					LOWENBERG	
	LÉGUMINE de pois			LÉGUMINE de haricots		LÉGUMINE	
						de pois	d'amandes douces
Carbone	50,60	50,68	50,51	50,69	51,14	53,9	51,1
Hydrogène	7,29	6,74	6,93	7,29	7,04	7,2	7,2
Azote	»	16,50	16,58	»	»	»	»
Soufre	0,50	0,48	0,56	0,56	0,45	0,30	»

	NOAD				NORTON		
	LÉGUMINE				LÉGUMINE		
	de pois (100°)	de pois (150°)	de haricots (100°)	de haricots (150°)	d'amandes douces (130°)	de pois	d'avoine (avénine)
Carbone	52,76	54,40	53,57	55,05	50,50	50,72	52,36
Hydrogène	7,88	7,53	7,79	7,59	6,56	6,56	6,85
Azote	15,94	»	15,26	»	17,33	15,77	14,76
Soufre	»	»	»	»	0,32	0,77	1,06
Phosphore	néant	néant	néant	néant	1,05	2,31	0,81
Oxygène	»	»	»	»	»	»	»

LÉGUMINE DE RITTHAUSEN.

Ritthausen a réservé le nom de légumine à la matière protéique qu'il a extraite des pois, des haricots, etc.

Il n'a jamais obtenu un produit offrant la composition de la légumine décrite par Dumas et Cahours ; il renfermait toujours plus de carbone et moins d'azote (déduction faite des cendres). Voici la moyenne des résultats obtenus par Ritthausen, déduction faite des cendres :

	Légumine des pois, vesces, lentilles, etc.	Légumine des haricots.
C.	51,48	51,48
H.	7,02	6,96
Az.	16,77	14,71
O.	24,33	26,35
S.	0,40	0,45

Ritthausen, Norton et Voelcker ont établi la présence de l'acide phosphorique dans la légumine à l'état de combinaison, car on ne peut le précipiter de la solution de légumine au moyen des sels de magnésie et on ne le trouve que dans les cendres après incinération.

La légumine se dissout dans l'acide sulfurique en donnant une liqueur brune qui devient jaunâtre ou rougeâtre par addition d'eau ; traitées de même, la gliadine, la mucédine, la fibrine du gluten donnent une solution incolore ou légèrement jaunâtre.

A l'ébullition, l'acide sulfurique la transforme en produisant, outre la benzine et la tyrosine, de l'acide légumique, mais point d'acide glutamique ; ce caractère appartient aussi à la conglutine.

Ces caractères distinguent la légumine de la *caséine du gluten* ou *paracaséine.*

CONGLUTINE.

Ritthausen a nommé conglutine la légumine retirée des amandes douces et amères, des lupins bleu et jaune. Cette matière est toute différente, d'après ce chimiste, de la légumine retirée des poids et des haricots.

On prépare la conglutine comme la légumine ; mais, lorsqu'on emploie pour cette préparation les grains de lupin, qui sont très acides, il faut les épuiser par l'eau alcalinisée.

Les amandes douces fournissent environ 15,5 pour 100 de conglutine, les graines du lupin jaune en donnent de 15 à 20 pour 100, le lupin bleu n'en fournit que 3 pour 100. La conglutine extraite dans les différents cas possède les mêmes propriétés, mais celle du lupin renferme deux fois plus de soufre.

Propriétés. — La conglutine a l'aspect de la légumine; elle est soluble dans l'eau froide, et très soluble dans les liqueurs alcalines, d'où elle est reprécipitée par les acides, sans altération.

Les acides étendus dissolvent la conglutine.

Fraîchement préparée, elle est glutineuse et se dessèche peu à peu en adhérant fortement aux parois des vases.

Elle fond par l'action de la chaleur, se décompose en moussant beaucoup et laisse un charbon très poreux.

Par ébullition prolongée avec l'acide sulfurique étendu, elle donne 5 à 6 pour 100 d'acide glutamique et un autre acide non encore étudié (acide légumique).

Lorsqu'on précipite une solution alcaline de conglutine par l'acide acétique, on obtient d'abord un précipité volumineux; puis, si l'on filtre rapidement, il se dépose, après filtration, un précipité plus léger qui paraît être une combinaison acétique.

	Amandes douces.	Amandes amères.	Lupin jaune.	Lupin blanc.
	—	—	—	—
C	48,91	50,00	50,10	49,53
H	6,63	6,70	6,82	6,85
Az	17,89	17,75	18,12	16,37
S	0,44	0,39	0,90	0,44
O	23,47	23,93	22,61	25,10
Cendres	2,66	1,23	1,45	1,71

La conglutine se rapproche beaucoup de la *gliadine* ou *gélatine végétale*.

Ritthausen a montré que la *conglutine* et la *légumine* ne constituent point des principes immédiats et qu'on peut séparer de ces substances, au moyen de l'eau salée, une partie soluble et l'autre insoluble.

Il nomme *conglutine* la partie soluble et *légumine* la partie insoluble.

Voici la composition élémentaire de ces albuminoïdes :

	LUPIN.	
	Conglutine.	Légumine.
	—	—
C	50,16	51,36
H	7,03	6,97
Az	18,67	17,50
S	1,07	0,59
O	23,07	23,58

	POIS.		
	Conglutine.	Légumine.	Légumine des fèves.
C	51,62	51,34	52,19
H	6,96	6,98	7,06
Az	18,26	17,48	17,76
S	0,33	0,45	0,30
O	22,83	23,75	22,69

La moyenne trouvée en analysant les albuminoïdes des amandes douces et amères, des amandes de pêche et des amandes de noisette, est :

C.................	50,57
H.................	6,88
Az................	18,63
S.................	0,51
O.................	23,41

La conglutine est très soluble dans une solution saturée de chlorure de sodium.

Elle fond à une température notablement inférieure au point de fusion des autres albuminoïdes, la masse fondue mousse beaucoup en se décomposant. Les albuminoïdes des amandes, des noisettes, des amandes de pêche ressemblent à la conglutine du lupin. Lorsqu'elles sont purifiées, elles se dissolvent dans l'eau salée et précipitent par addition d'un excès d'eau.

Ritthausen est cependant disposé à distinguer ces matières de la conglutine, en raison de leur teneur plus faible en soufre.

Il en est de même de l'albuminoïde qui accompagne la légumine dans les semences de pois et qui est soluble dans l'eau salée.

La *légumine* n'acquiert l'insolubilité *complète* dans l'eau salée qu'après l'action prolongée pendant quelques heures de l'eau potassée étendue (*Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XXVI, p. 422). La légumine pure et sèche est pulvérulente et grenue; elle a un aspect terreux, assez rarement blanc ou grisâtre.

La légumine pure se dissout dans les alcalis, en donnant un liquide limpide, incolore ou légèrement jaunâtre; si elle est impure, cette solution laisse déposer des flocons gélatineux.

Traitée à l'ébullition par un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide sulfurique, elle donne une solution limpide brunâtre quand elle est pure. Cette solution reste claire quand on l'étend d'eau. On constate le contraire lorsque la légumine renferme des impuretés.

La légumine pure, en solution alcaline, donne, par l'addition d'un peu de sulfate de cuivre, une solution limpide d'un rouge violacé; si elle est impure, la couleur reste bleue et le liquide est trouble.

Pour purifier la légumine, on la dissout dans l'eau contenant de 0,1 à 0,2 pour 100 d'alcali, et on la précipite par une acide après avoir d'abord filtré la liqueur alcaline sur du coton de verre.

GLUTEN.

Le gluten a été étudié par Ritthausen, qui en a séparé quatre principes :

La partie insoluble dans l'alcool est le *gluten caséine* déjà décrit.

La partie soluble dans l'alcool est constituée par trois principes :

Le *gluten fibrine ;*

La *gliadine;*

La *mucédine.*

Les combinaisons cuivriques de gliadine, de mucédine, de fibrine du gluten, corps solubles dans l'eau et dans l'alcool, sont des précipités gélatineux, entièrement solubles dans la potasse, ne renfermant que 10 à 12 pour 100 d'oxyde de cuivre (Ritthausen et Pott, *Journ. für prakt. Chem.*, nouv. sér., t. VII, p. 667; *Bull. chim.*, t. XXI, p. 327).

CASÉINE CRISTALLISÉE.

Voyez plus loin :

V

ALBUMINOÏDES CRISTALLISÉS.

IV

PREMIERS TERMES DE LA TRANSFORMATION DES ALBUMINOIDES PAR LES RÉACTIFS ÉTENDUS. — FERMENTS SOLUBLES

Lorsqu'on fait agir les forces chimiques faibles sur les substances albuminoïdes, on les transforme, en général, en substances douées de propriétés nouvelles, mais conservant encore certaines des propriétés et la composition de l'albuminoïde dont elles dérivent.

Telle est l'action des acides faibles ou des alcalis caustiques en solution étendue; ces réactifs, agissant par hydratation, donnent, comme dérivés principaux :

Les *protéines* ou *albuminates;*
L'*acide-albumine;*
Les *syntonines ;*
L'*hémiprotéine;*
Les *peptones.*

Nous renvoyons, pour l'étude des ferments solubles et pour la description des réactions diverses qui se produisent en présence des ferments figurés, au tome IX de l'Encyclopédie chimique, *Chimie biologique*, par M. Duclaux.

PROTÉINE.

On nomme *protéine*, *albuminoïde*, *albuminate*, *alcali-albuminate*, les produits qui se forment par la dissolution des matières protéiques dans les alcalis.

Panum a nommé *acide-albumine* le corps qui se forme lorsqu'on précipite de ses dissolutions l'albumine par l'acide acétique.

Liebig appelle *syntonine* le produit formé dans l'action de l'acide chlorhydrique faible sur la chair musculaire ou la myosine.

Les syntonines se rapprochent beaucoup des matières protéiques; tout ce qui a été publié à ce sujet est loin de présenter une concordance parfaite.

Les matières albuminoïdes : albumine, caséine, etc., se dissolvent facilement dans les lessives alcalines et se décomposent à l'ébullition.

Les produits varient beaucoup avec la durée de la réaction.

On essaye de temps en temps la solution en ajoutant un acide ; dès que l'on constate le dégagement d'acide sulfhydrique, on arrête l'ébullition ; on neutralise la solution par l'acide acétique, et il se produit un précipité gélatineux. On le lave à grande eau pour le priver des sels alcalins entraînés.

Mulder, qui a le premier préparé ce produit, lui a donné le nom de *protéine* (du grec πρωτευῶ, j'occupe le premier rang).

Propriétés de la protéine. — Les albuminoïdates (ou protéines) desséchés sont jaunâtres, transparents et hygroscopiques.

Insolubles dans l'eau, ils s'y gonflent sans entrer en dissolution.

Ils se dissolvent lentement dans les solutions étendues d'acide acétique et alcalines, s'ils sont précipités depuis longtemps. Quand ils sont précipités depuis peu, ils se dissolvent assez facilement dans les liquides acides ou alcalins.

Ils sont complètement insolubles dans les solutions de sel marin.

Toutes les propriétés des protéines sont les mêmes que celles de la caséine.

Elles donnent des sels métalliques dont la formule peut être représentée, d'après Lieberkühn, par :

$$At\ldots\ C^{72}H^{56}RAz^{9}O^{25}S.$$

Les solutions des albuminoïdates alcalins donnent des précipités avec le sulfate de cuivre, le nitrate d'argent, le chlorure de baryum, etc., etc. Les albuminoïdates alcalins sont coagulés par la présure absolument comme la caséine.

Les solutions des albuminoïdates dévient fortement la lumière polarisée.

Soumise à l'action de la chaleur, la protéine peut fournir des produits pyrogénés analogues à ceux fournis par toutes les matières protéiques dans ces conditions. Elle laisse un charbon poreux, difficile à brûler et ne donnant aucun résidu.

La densité de la protéine est supérieure à celle de l'eau. Mise à digérer dans ce liquide, elle s'y gonfle et prend une consistance gélatineuse, mais elle ne s'y dissout point. Elle est également insoluble dans l'alcool, l'éther, les huiles essentielles, les hydrocarbures liquides.

On peut, par ébullition prolongée avec l'eau, obtenir une solution d'un principe qui n'est point de la protéine, mais un produit qui en dérive.

L'acide acétique et l'acide phosphorique, plus ou moins concentrés, dissolvent la protéine; les autres acides minéraux étendus la dissolvent également. Ces solutions de protéine, dans les acides étendus, précipitent par addition des acides concentrés; le précipité fourni est une combinaison insoluble de la protéine avec l'acide minéral ajouté.

La protéine est précipitée de ses solutions acides par le ferricyanure de potassium, le ferrocyanure de potassium, le tanin et par la neutralisation au moyen des alcalis.

L'acide chlorhydrique dissout la protéine en donnant une teinte indigo; portée à l'ébullition, cette solution noircit.

L'acide sulfurique concentré transforme la protéine en gelée, cette gelée se contracte dans l'eau. — Si on lave cette combinaisan à grande eau, puis avec de l'alcool, elle ne rougit plus le tournesol, se dissout dans les alcalis et renferme 8,34 pour 100 d'acide sulfurique. Mulder a désigné ce corps sous le nom d'*acide sulfoprotéique*.

Si l'on fait bouillir la protéine avec l'acide sulfurique étendu, on obtient une teinte pourpre.

COMBINAISONS AVEC LES ALCALIS.

Les alcalis et quelques alcalino-terreux donnent avec la protéine des combinaisons très solubles dans l'eau. Ces solutions sont précipitées par l'alcool.

COMBINAISONS MÉTALLIQUES.

On obtient ces combinaisons, en saturant exactement par l'acide acétique la solution de protéine dans les alcalis, et traitant la liqueur neutre par les dissolutions salines. Mulder a ainsi obtenu :

Avec l'acétate et le nitrate de plomb, des précipités renfermant de 12,5 à 12,61 pour 100 d'oxyde de plomb; avec le sous-acétate de plomb, une combinaison insoluble renfermant 30,63 pour 100 d'oxyde de plomb; et, avec le nitrate d'argent, un précipité renfermant 12,63 pour 100 d'oxyde d'argent.

D'après l'analyse de Mulder, la composition centésimale de la protéine est :

	Protéine provenant :		
	de la fibrine végétale.	de la fibrine animale.	de l'albumine animale.
	—	—	—
C...............	54,99	55,44	55,30
H...............	6,87	5,95	6,94
Az..............	15,66	16,65	16,02
O...............	22,48	21,36	21,34

Mulder déduit de ses analyses la formule $C^{40}H^{62}Az^{10}O^{12}$. Le calcul, d'après cette formule, donne les nombres suivants :

$$C = 55{,}29$$
$$H = 7{,}00$$
$$Az = 16{,}01$$
$$O = 21{,}70$$

D'après les analyses de Scherer, la composition centésimale de la protéine serait :

	Protéine provenant :			
	de la fibrine. animale.	de l'albumine animale.	du cristallin.	de la corné.
C..........	54,848	55,160	55,300	55,408
H..........	6,959	7,055	6,940	7,238
Az..........	15,847	15,966	16,216	15,593
O..........	22,346	21,819	21,544	21,761

Scherer admet la formule : $C^{48}H^{72}Az^{12}O^{14}$. La composition centésimale calculée d'après cette formule, répond aux nombres suivants :

C...............	55,742
H...............	6,827
Az...............	16,143
O...............	21,228

PROTÉINE DU BLANC D'ŒUF.

Elle se dissout aisément dans le carbonate de soude et l'acide acétique; ses solutions sont jaunes.

Pouvoir rotatoire $(\alpha)j = -36°,6$ dans le carbonate de soude.
— $(\alpha)j = -26°,3$ dans l'acide acétique.

PROTÉINE DU SÉRUM.

Le pouvoir rotatoire est presque double de celui de l'albumine soluble de Wurtz.

Il y en a deux autres, dont une seule a pu être isolée : c'est une zymose soluble dans l'eau après précipitation dans l'alcool (*Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 368; *Compt. rend.*, t. LXXVII, p. 1558).

PSEUDOPROTÉINE.

Brücke a donné ce nom à la substance qui se forme quand on laisse séjourner les albuminoïdates dans certains milieux acides.

Placés dans des solutions d'acide phosphorique, de phosphate acide de chaux, d'acide acétique, d'acide chlorhydrique, des morceaux d'albuminoïdates deviennent laiteux, se rétrécissent et acquièrent une consistance élastique; cette modification de l'albuminate constitue la pseudoprotéine de Brücke.

La pseudoprotéine se gonfle dans la solution chlorhydrique ou acétique

au dixième, sans se dissoudre : la gelée se forme au bout de quelque temps dans l'eau et les lessives alcalines. Par l'action de l'ammoniaque, on obtient une substance analogue qui finit par se dissoudre (Brücke).

Bioxyde de protéine.

Formation. — Il se forme quand on fait bouillir longtemps la fibrine avec l'eau; ce corps reste à l'état insoluble. Il constitue la majeure partie de la couenne du sang dans les maladies inflammatoires (Mulder).

Préparation. — On peut le préparer de la façon suivante : On fait une dissolution de cheveux dans la potasse diluée, on en précipite la protéine par addition ménagée d'acide, on filtre; si dans la liqueur on ajoute une nouvelle quantité d'acide, il se produit un autre précipité différent de la protéine par sa composition, c'est le bioxyde de protéine.

Propriétés. — Le bioxyde de protéine, séché à l'air, est une masse brillante, jaune, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans les acides étendus et précipitable de cette solution par certains sels.

Mulder lui attribue la formule : $C^{40}H^{62}Az^{10}O^{14}$.

Les analyses suivantes ont établi la composition centésimale de ce produit :

	Bioxyde de protéine.		
	Scherer.	Van Lear.	Calculé pour $C^{40}H^{62}Az^{10}O^{14}$.
C	53,52	53,44	53,36
H	7,17	7,04	6,75
Az	14,80	14,51	15,45
O	24,51	25,01	24,44

Action prolongée des alcalis sur la protéine.

Si on fait bouillir la protéine avec une solution alcaline concentrée, jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniaque ait cessé, ils altèrent profondément cette substance.

Pour extraire les produits qui résultent de cette action énergique des alcalis, on neutralise par l'acide sulfurique la solution alcaline, on évapore, au bain-marie, à siccité. On reprend par l'alcool bouillant : il s'y dissout trois produits de décomposition, l'un, l'érythroprotide, se sépare en gouttelettes huileuses par refroidissement de l'alcool; la *leucine* se sépare par évaporation de l'alcool jusqu'à cristallisation; les eaux mères qui ont abandonné les cristaux de leucine retiennent un troisième corps, le *protide*, ainsi que du formiate d'ammoniaque (Mulder).

ÉRYTHROPROTIDE.

C'est un corps ayant l'apparence d'un extrait brun, soluble dans l'eau. D'après Mulder, il aurait pour formule : $C^{13}H^{16}Az^{2}O^{5}$.

PROTIDE.

L'eau mère, d'où la leucine a été retirée, est précipitée par l'acétate neutre de plomb, ce précipité est une combinaison d'érythroprotide et d'oxyde de plomb; on filtre, on précipite la liqueur filtrée par le sous-acétate de plomb; ce précipité, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit le protide.

Propriétés. — Mulder attribue au protide la formule : $C^{13}H^{18}Az^{2}O^{4}$.

A l'état sec, le produit est de couleur jaune-paille, non cristallin, soluble dans l'eau; cette dissolution est incolore.

Suivant Mulder, la protéine serait ainsi constituée :

$$\underbrace{2\,C^{40}H^{62}Az^{10}O^{12}}_{\text{Protéine.}} + 9\,H^{2}O =$$

$$\underbrace{2\,C^{13}H^{18}Az^{2}O^{4}}_{\text{Protide.}} + \underbrace{2\,C^{13}H^{16}Az^{2}O^{5}}_{\text{Érythroprotide.}} + \underbrace{2\,C^{6}H^{12}AzO^{2}}_{\text{Leucine.}} + CO^{2}H^{2} + 2\,CO^{2} + 8\,AzH^{3}.$$

Toutes ces proportions n'ont pas été vérifiées par expérience; cette équation n'offre donc aucune certitude: de plus, Mulder admet, pour la leucine, la formule $C^{6}H^{12}AzO^{2}$; nous savons que, depuis, Laurent et Gerhardt lui ont assigné la formule at. $C^{6}H^{13}AzO^{2}$.

Trioxyde de protéine ou oxyprotéine.

Formation. — Ce corps a été obtenu, par Mulder, par l'ébullition de la fibrine ou de l'albumine avec l'eau.

Préparation. — Quand on dissout l'acide chloroprotéeux dans l'ammoniaque, il se dégage de l'azote et il se forme de l'oxyprotéine. La masse liquide, évaporée au bain-marie, est reprise par l'eau bouillante. Cette solution est précipitée par l'alcool et on filtre : la liqueur filtrée contient du chlorhydrate d'ammoniaque. Le précipité qui reste sur le filtre constitue l'oxyprotéine.

Propriétés.—L'oxyprotéine est une masse jaune, friable, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther; elle se dissout dans les alcalis et les acides.

L'acide nitrique la convertit en acide xanthoprotéique. Sa solution est précipitée par l'acide sulfurique, le tanin et certains sels métalliques.

D'après Mulder, la formule de l'oxyprotéine serait $C^{40}H^{64}Az^{10}O^{16}$.

L'analyse élémentaire faite par ce chimiste a donné comme composition centésimale de l'oxyprotéine :

		Calculé pour $C^{40}H^{64}Az^{10}O^{16}$.
Carbone	51,47	51,45
Hydrogène	6,60	6,72
Azote	15,39	14,90
Oxygène	26,95	26,93

Acide chloroprotéeux.

Formation. — La dissolution d'albumine, de caséine, de fibrine, dans l'ammoniaque, donne un précipité floconneux quand on y fait passer un courant de chlore jusqu'à saturation.

Propriétés. — Ces flocons blancs, lavés, desséchés à 100 degrés donnent une poudre jaune clair, friable, qualifiée acide chloroprotéeux.

L'acide chloroprotéeux est presque insoluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout sans noircir dans l'acide sulfurique.

L'acide azotique convertit l'acide chloroprotéeux en acide xanthoprotéique. L'acide chlorhydrique le dissout sans altération.

Traité par les alcalis, l'acide chloroprotéeux leur cède son chlore. Avec l'ammoniaque il donne lieu à un dégagement d'azote et il se convertit en oxyprotéine (Mulder).

D'après Mulder, la formule de l'acide chloroprotéeux est $C^{40}H^{62}Az^{10}O^{12}Cl^{2}O^{3}$.

L'analyse élémentaire de ce produit lui a donné :

	Acide chloroprotéeux obtenu : par l'albumine.	par la fibrine.	par la caséine.	Calculé pour $C^{40}H^{62}Az^{10}O^{12}.Cl^{2}O^{3}$.
Carbone	48,54	48,74	49,17	48,76
Hydrogène	6,15	6,06	»	6,16
Azote	14,00	»	»	14,11
Oxygène	19,53	»	»	19,13
$Cl^{2}O^{3}$	11,70	11,56	12,27	11,84

Avec la baryte, l'acide chloroprotéeux forme un sel contenant de 11,51 à 11,88 de baryte.

Le sel de cuivre renferme de 3,48 à 3,87 d'oxyde de cuivre. Le sel de fer contient 2,37 d'oxyde de fer (Mulder).

DÉRIVÉ SULFONIQUE DE LA PROTÉINE.

Acide oxyprotéine-sulfonique ou acide oxysulfoprotéique.

Formation. — Brücke, en traitant l'albumine par le permanganate de potasse, a obtenu un acide incristallisable azoté et sulfuré, précipitable de ses solutions par l'acide acétique et différant des albuminoïdes par plusieurs caractères importants.

Maly a repris ces recherches et a caractérisé, sous le nom d'acide oxyprotéine-sulfonique, le produit obtenu primitivement par Brücke.

PRÉPARATION

A 300 grammes d'albumine d'œuf ou de sérum en solution aqueuse, on ajoute 160-180 grammes de permanganate de potasse dissous dans 7 à 8 litres d'eau; on abandonne le tout à la température ordinaire en agitant fréquemment.

On voit bientôt se former une masse gélatineuse adhérente aux parois du vase. Cette masse disparaît et est remplacée par un liquide limpide, surnageant le précipité manganique. On décante, on lave le précipité par décantation, on réunit les liquides, on filtre, on précipite par l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Il ne faut point employer l'acide acétique qui ne produit qu'une précipitation incomplète, et qui entraîne dans la précipitation le phosphate ferrique provenant de l'albumine.

Le précipité floconneux ainsi obtenu est bien lavé à l'eau tiède, puis étendu sur des plaques de porcelaine et séché à 35-40 degrés. Cette opération doit être conduite rapidement, sans quoi on voit se développer des moisissures. Finalement, on obtient une masse vitreuse, transparente, qui, une fois pulvérisée, donne une poudre blanche qu'on peut, à l'état sec, porter à 100-120 degrés sans l'altérer.

Lorsque le produit ainsi préparé renferme encore des traces de cendres, on peut l'en priver en le redissolvant dans l'ammoniaque et en le précipitant par l'acide chlorhydrique.

Produits accessoires de cette préparation. — Le liquide d'où on a précipité l'acide oxyprotéine-sulfonique renferme, à condition que l'on n'ait point employé un trop grand excès de permanganate, un autre acide que l'on peut précipiter par l'acide phosphotungstique, ou après neutralisation, par l'acétate de plomb. Le précipité phosphotungstique est très volumineux, on le lave à l'acide sulfurique et on le décompose par l'eau de baryte. Le liquide filtré, privé exactement de baryte par l'acide sulfurique titré, et précipité par l'alcool, fournit un nouvel acide en flocons blancs; après dessiccation, c'est une poudre blanche, soluble dans l'eau.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE OXYPROTÉINE-SULFONIQUE

L'acide oxyprotéine-sulfonique se dissout à la température ordinaire dans 17,24 parties d'eau. Cette solution ne précipite ni par le tanin, ni par le nitrate d'argent, ni par le réactif de Nessler, ni par l'acide taurocholique.

Il donne encore la réaction du biuret. Il se dissout bien dans les acides minéraux concentrés, d'où on peut le précipiter sans altération par addition d'eau.

Avec les alcalis, les carbonates alcalins, les eaux de chaux et de baryte, il donne des solutions limpides, à réaction acide, qu'on peut neutraliser exactement par addition d'un excès de réactif alcalin : il semble donc former des sels acides solubles.

Fondu avec la potasse, il donne de la benzine; oxydé par l'acide chromique, il fournit de l'acide benzoïque.

Il se dissout dans le phosphate disodique, à la manière de l'acide urique.

L'acide oxyprotéine-sulfonique est lévogyre :

$$\alpha_D = -75°,8.$$

Par certains de ses caractères, l'acide oxyprotéine-sulfonique se rapproche donc de la caséine; mais la caséine est soluble dans un excès d'acide, tandis que cet acide ne l'est pas; en outre, tandis qu'une solution acétique de caséine est précipitée par l'acétate de sodium, l'acide oxyprotéine-sulfonique est, au contraire, précipité par l'acide acétique de ses solutions dans l'acétate de sodium.

L'acide oxysulfoprotéique, étant dissous dans la potasse et traité par des quantités croissantes de permanganate, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne fournisse plus de précipité d'acide oxyprotéine-sulfonique par addition d'acide sulfurique, est transformé en un autre acide. Pour séparer ce nouveau corps, la solution filtrée est précipitée par l'acétate de plomb. Le sel plombique est décomposé par l'acide sulfurique.

Le *sel de baryte* contient 27,5 pour 100 de baryum.

Cet acide est azoté, ne donne pas la réaction de Millon, présente la réaction du biuret et par oxydation plus avancée fournit de l'acide benzoïque.

Composition de l'acide oxyprotéine-sulfonique. — L'acide oxyprotéine-sulfonique présente les caractères d'un composé défini.

En effet, si on le dissout dans l'ammoniaque, que l'on soumette cette solution à de nombreuses précipitations fractionnées, les produits précipités ont tous même composition et mêmes propriétés, et cela que l'on ait employé soit l'albumine du sang, soit l'albumine des œufs.

Cette composition est la suivante :

Carbone..........	51,21
Hydrogène........	6,89
Azote............	14,59
Soufre...........	1,77
Oxygène..........	25,54

Si l'on rapproche cette composition de la moyenne des analyses élémentaires de l'albumine :

Carbone..........	52,98
Hydrogène........	7,09
Azote............	15,70
Soufre...........	1,82
Oxygène..........	22,41

on voit que l'acide oxyprotéine-sulfonique renferme 4 atomes d'oxygène de plus que l'albumine, si l'on admet que cette dernière renferme 1 atome de soufre. Mais, tandis que l'albumine abandonne une partie de son soufre par ébullition avec les solutions chaudes des sels de plomb, le nouvel acide ne leur en cède pas trace.

On peut donc en déduire que le groupe sulfuré (HS) de l'albumine a été transformé par oxydation en groupe sulfonique ($SO^2.HO$) et qu'un quatrième atome d'oxygène s'est porté sur un autre point de la molécule.

Sels de l'acide oxyprotéine-sulfonique.

Les sels alcalins, alcalino-terreux et ammoniacaux sont très solubles et paraissent incristallisables.

Le sel *neutre de baryum* s'obtient en dissolvant l'acide dans un excès d'eau de baryte, éliminant l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, filtrant, et précipitant par l'alcool.

C'est un précipité lourd, très blanc : il renferme 11,73 pour 100 de baryum.

Le *sel de cuivre* se prépare en précipitant l'acétate de cuivre par une solution ammoniacale neutre de l'acide oxyprotéine-sulfonique. C'est un précipité floconneux qui se convertit par dessiccation en une masse vitreuse d'un vert foncé renfermant 5,46 pour 100 de cuivre.

Le *sel sodique* obtenu en dissolvant l'acide dans la soude titrée jusqu'à réaction neutre renferme 4,08 pour 100 de sodium.

Lorsqu'on soumet l'acide oxyprotéine-sulfonique à une digestion avec la pepsine et l'acide chlorhydrique, à une température de 40 degrés, il se dissout à la façon de l'albumine. Si l'on opère sans pepsine, cette dissolution n'a pas lieu, elle peut être obtenue avec la pepsine seule en solution neutre.

Le produit de cette digestion artificielle est un acide peu énergique, très soluble, incristallisable, qui précipite par les sels de plomb, par l'acide phosphotungstique, l'alcool, et qui donne la réaction du biuret.

L'ébullition de l'acide oxyprotéine-sulfonique avec l'acide sulfurique dilué, pendant trois ou quatre jours, fournit une certaine quantité de leucine.

En chauffant 100 grammes d'acide avec 300 grammes d'hydrate de baryte pendant trois jours à 130 degrés, puis à 170 degrés pendant deux jours, et en soumettant ensuite le produit au procédé d'analyse immédiate employé par M. Schutzenberger dans ses recherches sur les matières albuminoïdes, on

peut reconnaître et caractériser les produits de dédoublement suivants : pyrrol (sans phénol ni indol), ammoniaque, méthylamine; acides carbonique, sulfureux, oxalique, acétique, leucine, sans tyrosine ni acide aspartique.

L'oxydation par fusion avec la potasse donne des traces de phénol, sans indol, de l'acide formique, des traces d'acides supérieurs, de l'acide oxalique, des traces d'acide leucinique et pas d'acides aromatiques.

La putréfaction n'a point fourni d'indol ni de phénol, mais des acides gras et pas d'acides aromatiques.

Il se forme, comme nous l'avons vu dans la préparation de l'acide oxyprotéine-sulfonique, un nouvel acide blanc qui présente les réactions suivantes:

Le nitrate d'argent n'a pas d'action ;

L'ammoniaque le précipite en blanc;

Le sulfate de cuivre et la potasse le colorent en violet intense;

Le sulfate de nickel et la potasse forment une liqueur jaune, d'où le sulfhydrate ne précipite plus le nickel ;

L'acétate de plomb donne un précipité blanc ;

Les chlorures de calcium, de baryum, et de platine ne donnent rien.

Rien ne se produit avec le ferrocyanure de potassium et l'acide acétique ;

Rien avec le réactif de Millon.

Le *sel de baryum* renferme 12,3 pour 100 de métal.

L'analyse élémentaire de cet acide a donné :

Carbone	48,20
Hydrogène	6,65
Azote.............	13,40
Soufre............	2,00
Oxygène..........	30,00

ACIDE-ALBUMINE.

Formation. — On a qualifié acide-albumine un composé qui se formerait dans des conditions variées.

1° Cet acide paraît se former quand on précipite par l'acide acétique les solutions d'albumine dans les sels alcalins.

2° Il résulte de l'action des acides sur l'albumine (Panum et C. Lehmann).

3° Un corps presque identique avec celui obtenu dans les conditions précédentes résulte de l'action à chaud de l'acide acétique sur la mucine (Eichwald). Après quelque temps d'ébullition la mucine se dissout presque entièrement dans l'acide acétique, on filtre, on neutralise par l'ammoniaque, il se précipite des flocons abondants d'acide-albumine.— On lave le produit avec une solution d'acétate d'ammoniaque, puis à l'alcool.

Propriétés. — L'acide-albumine est soluble dans les acides étendus et dans les bases alcalines en solution étendue. Il se dissout dans les acides concentrés

et dans l'alcool. Les solutions des sels neutres précipitent les solutions acétiques d'acide albumine.

Les solutions ne sont pas coagulées par l'ébullition et le précipitent par l'acide gallique et les solutions métalliques.

Certains chimistes prétendent que l'acide-albumine est soluble dans l'eau.

Soyka a montré que le corps désigné sous le nom d'albuminose est identique avec l'acide-albumine (Wurtz, *Chim. biol.*, p. 182).

SYNTONINES.

Les syntonines ont été découvertes par Bouchardat en 1842 (*Comptes rendus*, t. XIV, p. 960) et spécialement étudiées par Liebig.

Les syntonines ont toutes des propriétés extrêmement voisines ; elles se produisent dans l'action des acides très dilués sur les diverses matières protéiques. La substance dissoute par ces acides étendus constitue les syntonines ; elles sont précipitables de leurs solutions acides par neutralisation.

Les syntonines se trouvent également dans les précipités formés par l'eau dans les solutions chlorhydriques des matières protéiques.

Préparation. — 1° La syntonine de Liebig se prépare en traitant la chair musculaire lavée et hachée par l'acide chlorhydrique au millième, et en précipitant ensuite la liqueur par neutralisation de l'acide chlorhydrique. Pour préparer en particulier les syntonines musculaires, on prend de la viande de bœuf finement hachée et lavée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide au tournesol et ne se coagule plus par la chaleur, on la met en digestion pendant quelque temps dans l'acide chlorhydrique au millième. La viande se gonfle, devient diaphane et se dissout presque entièrement ; on filtre pour séparer le sarcolemme, les graisses, d'autres matières non définies, qui restent comme résidu.

On neutralise exactement par du carbonate de soude la liqueur filtrée : il se dépose des flocons de syntonine. On lave à l'eau froide.

2° La syntonine étant préparée comme ci-dessus, pour terminer il est préférable de mettre la solution acide de syntonine dans un dialyseur ; la syntonine se précipite quand l'acide chlorhydrique a traversé la membrane.

3° Hoppe-Seyler dissout l'albumine du sérum ou la fibrine dans l'acide chlorhydrique concentré, filtre, ajoute de l'eau dans la partie filtrée, il se produit un précipité opalin de syntonine qu'il sépare par filtration, puis il neutralise exactement par du carbonate de soude cette liqueur filtrée ; le second précipité constitue encore de la syntonine.

Propriétés. — La syntonine est une substance blanche, diaphane, gélatineuse, ayant absolument la même composition élémentaire que la matière protéique dont elle dérive.

Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique au millième et précipitable de

cette solution par neutralisation de l'acide. Elle est aussi soluble dans les alcalis très étendus. Elle n'a pas d'action sur l'eau oxygénée.

Le pouvoir rotatoire des syntonines varie de —70 à —74 degrés (lumière jaune) en solution acide. Le pouvoir rotatoire de la syntonine en solution alcaline change un peu.

L'eau de chaux dissout la syntonine, cette solution ne se coagule pas par la chaleur, mais elle mousse beaucoup et une partie de la mousse devient insoluble. Elle donne un louche avec les chlorures d'ammonium, de magnésium, de sodium.

Les solutions alcalines de syntonine sont précipitées complètement par un courant de gaz carbonique.

La syntonine chauffée dans l'eau pendant quelques minutes vers 85 degrés se modifie et devient insoluble dans l'acide chlorhydrique au millième.

Les matières collagènes sont aussi modifiées par les acides étendus, mais on ne connaît pas encore les produits de cette action.

Les réactions du produit obtenu par le procédé de Hoppe-Seyler ont beaucoup d'analogie avec celles de la caséine du sérum obtenues par Kühne et Eichwald.

Hoppe-Seyler a montré que la syntonine se dissout assez bien dans l'acide chlorhydrique à 1 pour 100 et dans les solutions faiblement alcalines, tandis que la caséine de Kühne et Eichwald est loin de se dissoudre aussi bien dans ces réactifs.

HÉMIPROTÉINE.

L'hémiprotéine a été obtenue par M. Schutzenberger en faisant réagir l'acide sulfurique dilué sur l'albumine (*Bull. chim.*, t. XXXIII, p. 164).

Préparation. — On coagule un poids d'albumine correspondant à 1 kilogramme d'albumine sèche, on délaye dans 6 à 8 litres d'eau, on ajoute 200 grammes d'acide sulfurique à 66 degrés et on fait passer un courant de vapeur d'eau pendant une heure et demie à deux heures; ou on chauffe le mélange au bain-marie pendant le même temps; les grumeaux blancs d'albumine se désagrègent peu à peu et le tout se prend bientôt en une bouillie blanche homogène. On fait passer à ce moment tout le liquide sur un tamis fin, afin de délayer les grumeaux non attaqués, puis on complète l'action.

On laisse déposer, on filtre et on lave le précipité tant que l'eau filtrée ne présente plus de réaction acide.

Le poids de la substance sèche représente à peu près exactement la moitié du poids d'albumine sèche mise en expérience. Ce résidu constitue l'hémiprotéine; soumis de nouveau à l'action de l'acide sulfurique, dans les mêmes conditions, ce résidu n'est pour ainsi dire pas attaqué.

Propriétés.—Purifiée par dissolution dans la soude étendue, reprécipitation par l'acide chlorhydrique, lavage à l'eau, l'alcool et dessiccation, l'hémiprotéine

est amorphe; elle ne laisse pas la moindre trace de cendres après la combustion.

Séchée à 110 degrés, elle a donné, à l'analyse élémentaire :

Carbone.......	52,66	54,38	53,33					
Hydrogène....	7,01	7,25	7,31					
Azote.........	»	»	»	14,27	14,46	15,08	14,26	14,22

L'hémiprotéine contient du soufre combiné. Elle donne toutes les réactions des substances albuminoïdes et, soumise à la réaction de Pettenkofer, elle donne une coloration qui rappelle celle donnée par les acides biliaires.

Chauffée pendant longtemps avec l'acide sulfurique étendu, elle donne naissance à plusieurs produits dont le principal a la composition élémentaire suivante :

	Produit séché à 120°.		Produit séché à 100°.		
Carbone.........	47,73	»	45,70	46,1	»
Hydrogène.......	6,48	»	6,6	6,7	»
Azote............	»	14,5	»	»	14,0

Ce principe est différent du principe soluble formé par la réaction initiale (hémialbumine).

Il est désigné sous le nom d'*hémiprotéidine*.

HÉMIALBUMINE.

L'hémialbumine est la partie soluble que l'on sépare de l'hémiprotéine après l'action de l'acide sulfurique étendu sur l'albumine.

On neutralise par la baryte la partie filtrée, on précipite l'excès de baryte par l'acide carbonique, on filtre et on réduit la liqueur filtrée par évaporation; si on ajoute alors de l'alcool, il se forme une masse emplastique jaune, formée par un sel de baryte déliquescent, tandis qu'il reste fort peu de chose en dissolution.

On redissout ce précipité dans l'eau et on ajoute du nitrate acide de mercure, il se forme un précipité blanc volumineux que l'on recueille, qu'on lave et décompose par l'acide sulfhydrique. On obtient un produit n'offrant plus les caractères généraux des albuminoïdes et qui paraît être voisin du trioxyde de protéine de Mulder.

C'est un mélange de deux corps dont l'un est plus oxygéné que l'autre; ce composé a des réactions nettement acides. L'autre composé, et c'est le corps qui proportionnellement domine, a présenté en moyenne la composition élémentaire suivante :

Carbone...........	50,8
Hydrogène.........	7,0
Azote.............	15,4

Ces nombres peuvent à très peu près se traduire par la formule :

$$\text{At}\ldots\ C^{24}H^{40}Az^{6}O^{10},$$

qui diffère de la formule du dérivé soluble de l'hémiprotéine par $2(H^2O)$ en moins et H^2 en plus.

On rencontre en outre une faible proportion d'un acide précipitant l'acétate de plomb basique et dont la formule serait :

$$\text{At}\ldots\ C^{24}H^{40}Az^{6}O^{10}.$$

Enfin, dans les eaux mères du précipité mercurique, existe un corps non azoté, analogue au glucose.

Il y a encore dans le liquide sulfurique une faible quantité d'un produit analogue à la sarcine (Schutzenberger, *Bull. chim.*, t. XXXIII, p. 164).

PEPTONES.

Les peptones sont les premiers produits d'hydratation des matières albuminoïdes. Cette définition permet de prévoir qu'à chaque matière albuminoïde correspondra une peptone spéciale et que ces corps seront doués de propriétés très voisines, de même d'ailleurs que les albuminoïdes.

HISTORIQUE

Plusieurs chimistes, Marcet, Proust, Brodie, Prevost, Leroyer, etc., avaient publié des observations très diverses sur la nature des liquides provenant de la digestion des aliments.

Miahle réunit tous ces documents, les confirma et donna alors une théorie sur les peptones (Miahle, *Comp. rend.*, t. XXIII, p. 261).

Lehmann, en 1850, entreprit une étude plus complète des produits de la digestion. Ses observations confirmèrent celles de Miahle. Cependant, au lieu de considérer comme de composition constante le produit ultime de la digestion des matières albuminoïdes, il admit que cette composition variait avec la nature de la matière digérée. Il donna à ces produits de transformation le nom de *peptones*.

Meissner, de 1859 à 1862, publia une série d'observations dont quelques-unes ne sont point sans importance.

PRÉPARATION

1° *Procédé Lehmann.* — On prépare les peptones en faisant digérer les matières albuminoïdes vers 40 degrés avec du suc gastrique, jusqu'à ce que la

plus grande partie du produit soit entrée en dissolution; on fait bouillir et l'on filtre. Le liquide filtré est additionné de carbonate de chaux, concentré et filtré de nouveau. On le concentre ensuite jusqu'à consistance sirupeuse. Ce résidu traité par l'alcool à 83 degrés est ainsi débarrassé du chlorure de calcium et de sodium et se transforme en une masse plastique qu'on épuise par l'alcool bouillant, puis par l'éther. — Le résidu constitue la combinaison calcique de peptone souillée par des phosphates et des chlorures. — On traite par le carbonate de soude qui précipite les phosphates ainsi qu'une partie de la chaux; il se forme une combinaison sodico-calcaire de la peptone.

Pour obtenir les peptones dans un plus grand état de pureté, il faut préparer d'abord directement la combinaison barytique et en précipiter la baryte par une quantité équivalente d'acide sulfurique.

Malgré cela, la peptone laisse toujours une certaine proportion de cendres.

2° *Procédé Möhlenfeld* (Pflüger's, *Arch. f. Physiol.*, t. V, p. 281). — Pour obtenir le peptonate de baryum, ce chimiste neutralise par un lait de baryte le liquide chlorhydrique de la digestion, et précipite par l'alcool le peptonate de baryum. Ce sel, redissous dans l'eau, est décomposé par l'acide sulfurique; l'acide chlorhydrique est éliminé par l'oxyde d'argent, puis l'argent par l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré précipite par l'alcool une peptone presque pure, car elle est à peu près exempte de cendres.

Le mode de préparation des peptones par le procédé de Möhlenfeld est défectueux, par suite de l'emploi de l'oxyde d'argent; il est probable que les produits obtenus par ce procédé sont des produits d'oxydation des peptones elles-mêmes.

3° *Procédé A. Henninger*. — Dans ce procédé, on part de substances protéiques exemptes de cendres et on n'emploie que des réactifs pouvant être éliminés complètement après leur action terminée.

Henninger emploie pour la digestion comme acide, l'acide sulfurique facile à éliminer. La réaction de cet acide est moins efficace que celle de l'acide chlorhydrique, mais on achève la digestion en prolongeant le temps de l'opération.

Il utilisa également la pepsine.

La pepsine employée avait les origines suivantes :

1° Pepsine préparée par dialyse du suc gastrique de l'estomac du chien, d'après les indications de Schæffer et de Krassilnikow;

2° Pepsine préparée en précipitant par l'alcool absolu, la solution glycérique de pepsine obtenue en faisant digérer la muqueuse gastrique finement pulvérisée dans de la glycérine additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (von Wittich).

On opère comme il suit : dans un ballon on introduit 5 parties d'eau contenant $0^{gr},003$ d'acide sulfurique et 1 partie de matière albuminoïde, puis la quantité de pepsine nécessaire à la digestion. On maintient ce mélange à 44 degrés; le temps exigé pour la digestion complète est très variable, il dépend de la nature de l'albuminoïde.

On chauffe d'une façon générale, jusqu'à ce que la partie liquide ne précipite

plus par l'acide nitrique et que le ferrocyânure de potassium et l'acide acétique ne produisent plus qu'un léger trouble.

On filtre le liquide trouble, jaunâtre; l'acide sulfurique est précipité exactement par un lait de baryte pure, enfin on chauffe au bain-marie pendant environ une demi-heure, on filtre et on évapore sur des cristallisoirs plats à une température d'environ 60 à 70 degrés. On obtient un liquide sirupeux de couleur jaunâtre plus ou moins foncée suivant la pureté de la fibrine employée. A ce liquide on ajoute de l'alcool par petites portions jusqu'à ce que, après agitation, puis repos, il se sépare deux couches: l'une, inférieure, visqueuse, peu abondante est formée de peptone impure, entraînant la plus grande partie des matières colorées; la solution surnageante, assez fluide, est de couleur jaunâtre. Celle-ci est versée par filet dans six fois son volume d'alcool à 98 degrés en agitant fortement pour éviter l'agglutination du précipité.

On laisse déposer pendant quelques jours, on décante le liquide alcoolique contenant une petite quantité de peptone et une trace de leucine.

Enfin on redissout le précipité de peptones dans l'eau et on le reprécipite par l'alcool.

Après un contact prolongé avec l'alcool absolu, les matières albuminoïdes qui souillent les peptones deviennent insolubles dans l'eau. On épuise en dernier lieu par l'éther.

La solution des peptones ainsi préparées donne par l'alcool les peptones pures et complètement solubles dans l'eau.

Dans la plupart des cas les solutions de ces peptones précipitent encore un peu par le ferrocyanure de potassium et l'acide acétique. Pour arriver à obtenir des peptones ne présentant plus cette réaction, il faut avoir recours à la dialyse. Il est probable que la substance précipitable par le ferrocyanure de potassium est une matière albuminoïde, elle n'existe d'ailleurs qu'en très petite quantité dans les peptones.

4° *Procédé Maly* (Pflüger's *Arch. f. Physiol.*, t. X, p. 585). — On fait digérer la fibrine dégraissée avec de l'acide chlorhydrique et de la pepsine soumise à la dialyse; on sature le liquide par le carbonate de sodium ou de calcium, on porte à l'ébullition, on filtre.

Le liquide filtré est soumis à la dialyse pendant une huitaine de jours. Le liquide intérieur du dialyseur évaporé dans le vide, puis repris plusieurs fois par l'alcool, est très pauvre en cendres. Maly indique comme moyenne 0,64 pour 100 de cendres.

5° *Procédé Adamkiewicz.* — La fibrine du sang, aussi pure que possible, est traitée par l'acide chlorhydrique étendu à 0,2 pour 100, de manière à obtenir une gelée assez consistante.

Cette gelée est mise en digestion avec une solution glycérique de pepsine à une température de 50 à 60 degrés, jusqu'à la disparition à peu près complète de la fibrine.

Le liquide opalescent est filtré; la liqueur filtrée neutralisée par du carbonate de soude fournit un précipité que l'on recueille.

On acidifie très légèrement la liqueur, on la fait bouillir, il se forme un précipité que l'on sépare et dont on ne tient pas compte (albumine); on verse la nouvelle liqueur filtrée goutte à goutte dans un grand excès d'alcool; on obtient un précipité que l'on épuise par l'alcool, par l'éther, en laissant en contact prolongé avec ces dissolvants.

On purifie le produit en le redissolvant dans l'eau et le reprécipitant par l'alcool.

On le dessèche lentement vers 30 degrés.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Les peptones sont des corps blancs ou légèrement jaunâtres, amorphes, sans odeur, de saveur faible, hygrométriques.

Les peptones sont solubles dans l'eau à toutes proportions ; ces solutions sont très acides, non coagulables par la chaleur, un peu visqueuses à la température ordinaire, plus mobiles à une température plus élevée ; dans cet état elles filtrent rapidement.

Ces solutions moussent fortement ; par évaporation elles donnent un liquide sirupeux qui se recouvre d'une pellicule, puis on peut amener ce sirop jusqu'à la dessiccation.

Les peptones sont précipitées de leurs solutions aqueuses par l'alcool, mais la consistance du précipité varie selon le mode de précipitation. Il est visqueux si l'alcool a été ajouté à la solution de peptones ; il est pulvérulent, si on a ajouté goutte à goutte la solution concentrée de peptone à un grand excès d'alcool absolu.

Elles sont complètement insolubles dans l'alcool absolu.

Les peptones sont très facilement solubles dans l'acide acétique cristallisable.

Desséchées dans le vide, à la température ordinaire, elles retiennent 3 à 4 centièmes d'eau que l'on parvient difficilement à dégager même à 100 degrés.

A cette température la matière ne s'altère pas d'une façon appréciable. A 160-180 degrés, les peptones commencent à dégager de l'eau et des vapeurs fétides. Enfin, à mesure que la température s'élève, elles charbonnent, se boursouflent et brûlent en laissant une très petite quantité de cendres.

Pouvoir rotatoire. — Les peptones sont lévogyres.

Suivant Corvisart, elles auraient un pouvoir rotatoire égal à celui des matières albuminoïdes dont elles dérivent, mais cela n'est pas suffisamment démontré. Voici l'ordre dans lequel augmentent les pouvoirs rotatoires des peptones :

Fibrine peptone;
Myosine peptone;
Gélatine peptone;
Albumine peptone.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Les *acides chlorhydrique*, *sulfurique*, *acétique* et *azotique* ne troublent, ni à froid, ni à chaud, ni en présence des sels alcalins, les solutions de peptone.

L'*acide métaphosphoniqu*, les précipite en blanc;

Le précipité est soluble dans un excès de réactif ou de peptone.

L'*acide phosphomolybdique et métatungstique* donne un précipité.

L'*acide picrique* donne un précipité jaune volumineux, soluble dans un excès de peptone.

Le *tanin* précipite en blanc;

Ce précipité est très volumineux.

Le *ferrocyanure de potassium* en solution acétique, ne donne aucun trouble avec les peptones purifiées par la dialyse.

L'*eau de chlore* précipite.

Le *bichromate de potasse* et l'*acide acétique* ne donnent rien.

Le *chlorure ferrique* produit une coloration rouge brun sans précipité.

L'*alun* ne donne aucun trouble.

Le *sulfate de cuivre* colore en bleu verdâtre sans précipité; si l'on y ajoute un excès de potasse, le liquide prend une magnifique coloration rose intense. Pour obtenir une coloration rose, il faut employer une petite quantité de sulfate de cuivre; avec une plus forte proportion on obtient une coloration pourpre, et enfin, si on a une trop grande proportion de sulfate de cuivre, la coloration rose n'est plus manifeste.

La *liqueur cupropotassique* en présence de peptones n'est pas réduite par le sucre, ou mieux l'oxydule de cuivre produit ne précipite pas.

Cette réaction a été considérée longtemps comme caractéristique des peptones, mais une foule d'acides amidés agissent de même.

L'*acétate de plomb* ne donne rien.

Le *sous-acétate de plomb* trouble les solutions de peptones; en présence d'une petite quantité d'ammoniaque il se forme un précipité abondant, assez soluble dans un excès de sous-acétate.

Le *nitrate mercurique* précipite en blanc; le précipité est peu soluble dans un excès de réactif.

Le *chlorure mercurique* donne un précipité blanc, soluble dans un excès de potasse, peu soluble dans l'eau ou dans un excès de réactif.

Le *nitrate d'argent* ne donne rien; par addition d'une petite quantité d'ammoniaque on obtient un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique.

Le *chlorure d'or* donne un précipité jaune.

Le *chlorure de platine* donne un précipité jaune abondant.

Les *sels biliaires* ne précipitent pas; mais en présence des acides minéraux on obtient un précipité abondant soluble, dans un excès d'acide, reparaissant par addition d'eau.

Cette réaction est commune à diverses matières albuminoïdes.

Quand on fait agir sur la peptone l'*acide nitrique fumant*, on a une coloration jaune, qui vire à l'orangé rouge par addition d'ammoniaque.

Le *réactif de Millon* colore une solution de peptone, dans l'acide acétique cristallisable, en beau violet, quand on ajoute de l'acide sulfurique (Adamkiewicz).

En outre, il importe de remarquer que l'alcool ne prive pas les peptones de la propriété de se redissoudre dans l'eau ; il ne faut point oublier, de plus, qu'elles ne sont point précipitées par le ferrocyanure de potassium.

On a supposé que les peptones répondaient à une isomérie spéciale des albuminoïdes (Lehmann); que les albuminoïdes étant les polymères des peptones, le suc gastrique dédoublait ces polymères en peptones (Herth). Ces hypothèses doivent être écartées, car la composition élémentaire est différente.

Le rôle physiologique des peptones a été indiqué dans l'*Encyclopédie chimique* (*Encyclopédie chimique*, t. IX), nous n'en parlons donc pas.

En résumé, il convient d'admettre que les peptones sont des substances voisines des albuminoïdes, possédant les propriétés d'acides amidés complexes et dérivant des albuminoïdes par hydratation.

La transformation des matières albuminoïdes en peptones n'est pas immédiate, il se forme des produits intermédiaires qui ont été mal étudiés. Danilewky a montré que l'albumine en se transformant en peptone subit une augmentation de 5,7 à 6,7 pour 100, ce qui confirme l'opinion généralement admise sur la peptonisation.

Il admet que les termes transitoires entre les albuminoïdes et les peptones sont différents suivant que la peptonisation s'effectue en solution acide par la pepsine ou en solution alcaline par la trypsine. Il distingue trois groupes de matières :

1° Les *matières syntoprotalbinoïdes*, corps neutres au tournesol, s'unissant bien à froid aux acides mais non aux alcalis, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool à 50 pour 100 bouillant; elles se déposent de cette solution par refroidissement. Elles contiennent tous les principes minéraux de l'albuminoïde primitif.

Le dernier terme de la série est la peptone, les termes intermédiaires régénèrent par la chaleur l'albuminoïde correspondante.

2° Les *matières protalbuminoïdes* sont acides, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant. Elles saturent à froid les alcalis, mais ne se combinent pas aux acides.

Leur formation s'effectue avec séparation de soufre et de phosphate de chaux.

Les différents termes de ce groupe en partant de l'albumine sont : la *protalbine*, la *protalbinine*, la *protalboringine* et la *protalbroséine*. Cette dernière se transforme en peptone soluble.

3° Les *substances glucoprotalbumines*. Pour isoler ces matières, on chauffe à 75 ou 80 degrés pendant peu de temps les liquides de la digestion plus ou moins avancée, après les avoir acidifiés faiblement, on les neutralise et on lave le précipité avec de l'alcool froid à 20-30 pour 100. L'alcool à 50 pour 100 bouillant en extrait ensuite les nouvelles substances et les laisse déposer à l'état de flocons en se refroidissant.

Les recherches faites sur les peptones ont amené la publication de nombreux mémoires, auxquels il n'est pas possible de s'arrêter sans s'écarter trop de l'étude des amides.

COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DES PEPTONES

D'après Lehmann, les peptones possèdent sensiblement la même composition que les albuminoïdes dont elles dérivent. Thiry émet la même opinion.

MM. Lubavin, Möhlenfeld, Kistrakowski indiquent une proportion trop faible de carbone.

En 1874, Maly confirme l'opinion de Lehmann.

Henninger a fait l'analyse de la fibrine peptone, de l'albumine peptone et de la caséine peptone, préparées dans le plus grand état de pureté, puis desséchées à 110 degrés, jusqu'à ce qu'elles ne perdissent plus rien de leur poids.

Les résultats obtenus par Henninger, calculés après déduction faite des cendres, sont donnés ci-dessous, ainsi que ceux trouvés par Maly, Wurtz, Herth et M. Schutzenberger.

	Fibrine peptone. (Henninger). I.	Fibrine peptone. (Henninger). II.	Fibrine peptone (Maly).	Fibrine (Maly).
Carbone	51,58	51,29	51,40	52,51
Hydrogène	7,02	7,08	6,95	6,98
Azote	16,66	—	17,13	17,34

	Albumine peptone (Henninger). I.	Albumine peptone (Henninger). II.	Albumine peptone (Herth).	Albumine (Wurtz).	Schutzenberger.
Carbone	52,31	52,26	52,53	52,9	52,57
Hydrogène	7,05	7,01	7,05	7,2	7,16
Azote	16,38	—	16,72	15,7	16,6

	Caséine peptone. (Henninger).	Caséine (Dumas et Cahours).
Carbone	52,13	53,50
Hydrogène	6,98	7,05
Azote	16,14	15,77

Remarquons que la proportion d'azote indiquée, par les auteurs cités, dans les albuminoïdes, est inférieure de 0,8 à la proportion réelle, comme l'ont démontré les travaux récents de M. Schutzenberger.

Les peptones renferment du soufre sensiblement dans la même proportion que les albuminoïdes.

On voit que les peptones contiennent une proportion de carbone inférieure de 0,5 à 1 pour 100 à celle contenue dans les albuminoïdes dont elles dérivent; la proportion d'azote est légèrement inférieure.

III

SUBSTANCES INSOLUBLES SANS TRANSFORMATION PRÉALABLE

Ces substances peuvent primitivement être à l'état de dissolution dans certains liquides, animaux ou végétaux. Elles s'en séparent à l'état insoluble, soit spontanément, soit sous certaines influences; une fois séparées, elles ne sont susceptibles de se redissoudre qu'après modification chimique marquée.

Parmi ces matières protéiques, on range :

Les *fibrines diverses;*
Le *gluten fibrine;*
La *glutine;*
La *gliadine;*
La *mucédine.*

FIBRINE DU SANG

Origine. État naturel. — La fibrine est l'un des principaux matériaux du sang de tous les mammifères; c'est elle qui en détermine la coagulation.

La fibrine se rencontre dans la chair musculaire des animaux et dans la lymphe.

La fibrine se sépare du sang peu de temps après que ce dernier est abandonné par l'organisme vivant. Elle paraît ne pas exister dans le sang, mais elle se formerait dès que celui-ci est sorti de l'organisme par la combinaison de matières albuminoïdes, ayant beaucoup d'analogies entre elles, la *substance fibrinogène* et la *substance fibrinoplastique.* Ces deux albuminoïdes se rencontrent dans presque tous les liquides de l'organisme vivant.

Muller, il y a longtemps, avait montré que si on reçoit dans de l'eau sucrée du sang de grenouille au sortir de la veine, on peut le filtrer et le séparer ainsi de ses globules; le liquide filtré, clair et limpide se coagule au bout de quelque temps.

En recevant dans des vases très étroits et profonds, refroidis à zéro, du sang de cheval, on peut le conserver assez longtemps sans qu'il se coagule; les

globules se rassemblent au fond du vase, le plasma qui surnage est limpide, mais se coagule assez facilement.

Virchow admet qu'il existe dans le sang une substance dite fibrinogène capable de fournir la fibrine.

Brüke a montré que cette matière fibrinogène est coagulable par la chaleur. Si on coagule un poids donné de plasma, la matière fibrinogène serait seule coagulée; si on traite le coagulum par l'acide acétique, qu'on évapore cette solution acétique, on obtient un dépôt dont le poids représente la somme des poids de la fibrine et de l'albumine contenues dans le sang.

PRÉPARATION

1° *Procédé de Denis.* — Denis en opérant comme il suit a pu retirer du sang un principe soluble coagulable :

On reçoit le sang au sortir de la veine dans une solution saturée de sulfate de soude, on filtre ou on décante pour séparer les globules. Le liquide filtré, additionnée de chlorure de sodium pulvérisé, donne un coagulum blanc que l'on lave avec une solution concentrée de sel marin. Cette substance floconneuse peut être dissoute dans une solution étendue de sel marin; cette solution est coagulable.

2° *Procédé de Liebig.*—Liebig conseille d'extraire la fibrine de la chair de la façon suivante : on hache la chair très menue, on l'épuise par l'eau froide, puis la partie insoluble est triturée avec de l'eau acidulée par $\frac{1}{100}$ d'acide chlorhydrique. La solution trouble, ainsi obtenue, est clarifiée par filtration. Cette liqueur filtrée, neutralisée par l'ammoniaque, laisse précipiter la fibrine, on la lave parfaitement à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther. Il semble que cette préparation doit donner plutôt un produit analogue aux syntonines que de la fibrine.

3° *Procédé de von Baumhauer.* — Von Baumhauer a employé la chair de poisson pour l'extraction de la fibrine. Il épuise par l'eau la chair de poisson débarrassée des arêtes et de la peau, le résidu est réduit en purée fine que l'on passe à travers un tamis. On traite cette bouillie par l'eau bouillante et on met la partie insoluble en digestion avec de l'acide acétique concentré, on lave longtemps la gelée transparente ainsi obtenue; elle se contracte et constitue la fibrine.

Elle contient presque toujours comme impuretés des débris de tissu cellulaire et de vaisseaux.

4° *Procédé d'Eichwald.* — Eichwald prépare la fibrine suivant un procédé, qui a beaucoup de points communs avec la méthode indiquée par Denis.

Le sang de cheval est reçu, aussitôt au sortir de la veine, dans de hauts vases cylindriques, contenant une solution de sulfate de soude. On ferme ces vases et

on les abandonne pendant quelques heures (de cinq à dix heures) à basse température. Au bout de ce temps les globules du sang se sont séparés. On décante le liquide surnageant et on y ajoute deux volumes de solution de chlorure de sodium, préparée en mélangeant un volume de solution saturée de ce sel à deux volumes d'eau, on ferme le vase et on agite fortement. Un trouble se produit et augmente rapidement, au bout de quelques heures on a une masse volumineuse; cette masse est jetée sur un filtre, lavée avec une solution de chlorure de sodium préparée comme celle dont on s'est servi précédemment. Ce lavage est continué jusqu'à ce que les eaux ne précipitent plus par le mélange d'acide acétique et de cyanure jaune.

La fibrine ainsi obtenue se dissout lentement dans l'eau, puis se coagule spontanément.

Eichwald agite le coagulum avec une lessive alcaline extrêmement étendue; dans ces conditions il se gonfle, se liquéfie et devient soluble. Le chlorure de sodium produit dans cette solution alcaline un précipité volumineux.

Ce mode de préparation n'est point exempt de difficultés pratiques.

PROPRIÉTÉS DE LA FIBRINE

La fibrine récemment préparée se présente sous la forme de filaments contractés, mous, élastiques, plus ou moins translucides et qui ne s'agglutinent point quand on les pétrit.

Récemment extraite, la fibrine peut perdre dans le vide jusqu'à 80 pour 100 d'eau (Chevreul). Dans cet état de dessiccation, mise en digestion dans l'eau, elle peut en absorber trois fois son poids, mais sans reprendre son aspect primitif.

Quand elle est sèche, la fibrine constitue une masse dure, cornée, diaphane, soit jaunâtre, soit grise, inodore et insipide.

Chauffée très longtemps avec de l'eau à la température d'ébullition, elle dégage de l'ammoniaque et se dissout complètement (Dumas et Cahours).

Chauffée à 150 degrés avec de l'eau en tube fermé, la fibrine se dissout presque complètement. La liqueur obtenue précipite très abondamment par les acides.

La fibrine laisse généralement de 0,8 à 2,5 de cendres contenant fort souvent du fer. Lorsqu'elle a été bien purifiée, elle n'en contient pas, sauf cependant la fibrine extraite de la chair.

Une chaleur élevée décompose la fibrine de la même façon que l'albumine.

Abandonnée au contact de l'air, la fibrine humide absorbe l'oxygène et dégage l'acide carbonique. Lorsque la fibrine a été bouillie avec de l'eau, l'action de l'air devient presque imperceptible.

Action des acides. — Les acides minéraux en général gonflent la fibrine et la rendent gélatineuse et transparente.

L'acide sulfurique concentré dissout la fibrine; suivant certains auteurs, il se

formerait dans cette action un dérivé sulfoconjugué; mais l'existence de ce produit n'a pas été suffisamment établie.

L'acide sulfurique étendu ne dissout pas la fibrine.

L'acide nitrique concentré colore la fibrine en jaune et la dissout à l'ébullition. Il se formerait, d'après Mulder et Van der Pant, un acide particulier qu'ils nomment acide xanthoprotéique, ainsi que divers autres produits qui semblent bien mal définis.

L'acide chlorhydrique concentré et fumant gonfle la fibrine et la dissout à chaud, en se colorant en bleu violacé. Cette solution bouillie au contact de l'air brunit; elle contient du chlorhydrate d'ammoniaque, de la leucine, de la tyrosine, des substances brunes de nature ulmique, et une matière sirupeuse douée d'une saveur sucrée (*probablement du glycocolle*) (Bopp).

La fibrine absorbe le gaz chlorhydrique. Suivant Mulder, elle peut en absorber jusqu'à 7,1 pour 100 de son poids, en donnant un composé peu soluble dans l'eau.

L'acide acétique concentré gonfle la fibrine et la transforme rapidement en une gelée incolore, facilement soluble dans l'eau chaude.

L'acide phosphorique agit d'une façon analogue.

Action des alcalis. — La fibrine se dissout presque complètement dans les alcalis caustiques, même très étendus; elle se gonfle d'abord beaucoup, puis prend la consistance d'une gelée qui, à 50-60 degrés, se dissout complètement, en donnant une liqueur légèrement trouble. Cette liqueur est claire après filtration.

La fibrine se dissout en quantité assez considérable, sans diminuer d'une façon sensible l'alcalinité de la solution.

La solution de fibrine dans les alcalis possède à peu près les mêmes propriétés que les albuminates alcalins : elle est précipitée par l'acide acétique, par l'acide phosphorique ; le précipité est redissous par un excès du précipitant.

Par ébullition de la fibrine avec la lessive de potasse caustique concentrée, il se dégage un peu d'ammoniaque, et la liqueur se charge de sulfure.

Lorsqu'on chauffe la fibrine avec de la chaux potassée au bain d'huile de 160 à 180 degrés, il se forme une petite quantité d'un acide gras volatil qui reste en combinaison avec l'alcali, et il se dégage de l'ammoniaque et d'autres produits volatils (Wurtz).

La potasse en fusion, agissant sur la fibrine, dégage du gaz hydrogène de l'ammoniaque, et laisse de la leucine, de la tyrosine et probablement aussi du butyrate, du valérate, de l'oxalate, etc. (Bopp).

L'action de l'ammoniaque sur la fibrine est à peine sensible.

Action des sels neutres. — Certains sels neutres à base d'alcalis, étant mis en digestion avec la fibrine, la dissolvent en partie ; mais cette dissolution ne s'effectue pas toujours. Il faut se placer dans les conditions particulières indiquées par Denis.

Suivant Denis, la fibrine artérielle, la fibrine veineuse, bouillies dans l'eau ou exposées au contact de l'air, deviendraient insolubles; de même, certaines variétés de fibrine seraient dépourvues de cette propriété.

Suivant Lehmann et Zimmerman, toutes les espèces de fibrine seraient solubles dans le nitrate de potasse et les autres sels neutres à base d'alcalis.

La solution de fibrine dans l'eau chargée de salpêtre, abandonnée au contact de l'air, laisse déposer des flocons qui ne peuvent plus être redissous dans l'eau salpêtrée.

Lorsque à une dissolution de fibrine dans la potasse on ajoute de l'acide acétique ou phosphorique jusqu'à ce qu'il ait redissous l'excès de précipité, on obtient une liqueur qui est précipitée en blanc par l'addition de sels neutres.

Le précipité se forme mieux si on chauffe la liqueur et qu'on la laisse refroidir avant l'addition de sel neutre (Panum).

Combinaisons métalliques de la fibrine.

Suivant Mulder, on peut obtenir des combinaisons métalliques de la fibrine par le procédé qui suit : on abandonne dans un flacon fermé de la fibrine divisée et une solution alcaline très faible, on ajoute à la solution une solution d'acide acétique, telle qu'elle commence à précipiter. On filtre. Cette liqueur filtrée précipite en blanc les sels de plomb, d'argent, de mercure, en rose les sels de cobalt, en vert clair les sels de cuivre. Il paraît probable que ces précipités sont plutôt des albuminates métalliques qu'une combinaison spéciale de la fibrine avec les métaux.

Quelques actions spéciales ont été signalées, telles que celles de la choline, de la névrine et de l'acide cyanhydrique. Indiquons-les brièvement.

La fibrine bouillie avec une solution de choline, même très étendue, se gonfle fortement et finit par se dissoudre ; la solution peut être filtrée. Elle n'est pas précipitée par l'alcool, et ne noircit pas par l'ébullition avec un sel de plomb.

L'addition d'une grande quantité de chlorure de sodium en précipite la fibrine; il en est de même des acides; mais un excès d'acide redissout le précipité.

L'analyse élémentaire de la fibrine ainsi précipitée a donné :

Carbone.........	= 57,73
Hydrogène.......	= 7,26
Azote............	= 15,75

Une solution aqueuse de névrine dissout la fibrine du sang en donnant un liquide clair qui ne précipite pas par l'alcool et dont on peut séparer la fibrine par une addition ménagée d'acide (Mauthner, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXV, p. 178).

La fibrine du cheval diffère de celle du bœuf : elle se conduit d'une façon différente dans l'eau additionnée d'acide prussique. Lorsqu'on met à l'étuve à 30 degrés la fibrine baignée dans l'eau additionnée d'un peu d'acide prussique, on observe les faits suivants : La fibrine de cheval se dissout presque

complètement au bout de quelques heures, le liquide séparé par filtration des quelques grumeaux insolubles se coagule comme une solution d'albumine. La fibrine de bœuf ne se dissout pas dans ces conditions (Schutzenberger).

COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DE LA FIBRINE

	DUMAS ET CAHOURS				
	Fibrine séchée à 140° provenant de :				
	Sang artériel et veineux de mouton	Sang artériel et veineux de veau	Sang artériel et veineux de bœuf	Sang artériel et veineux de cheval	Sang artériel et veineux de chien
Carbone	52,8	52,5	52,7	52,7	52,7
Hydrogène	7,0	7,0	7,0	7,0	6,9
Azote	16,5	16,5	16,6	16,6	16,7
Soufre et oxygène	»	»	»	»	»

	DUMAS et CAHOURS			MELSENS	STRECKER et UNGER
	Fibrine séchée à 140° provenant de :				Fibrine séchée à 120°
	Sang veineux de l'homme	Fibrine bouillie avec de l'eau	Fibrine dissoute dans KO et précipitée par acide acétique		Fibrine dissoute dans HCl faible et précipitée par KO
Carbone	52,8	53,5	53,1	»	» »
Hydrogène	7,0	7,1	7,1	»	» »
Azote	16,8	15,9	16,8	17,7	17,2—17,3
Soufre et oxygène	»	»	»	»	» »

Mulder a admis dans la fibrine la présence de 0,30 pour 100 de phosphore.

	GAY-LUSSAC et THÉNARD	MICHAELIS		MULDER		WILL et WARENTRAPP		VERDEIL
	Sang de bœuf	Sang artériel de veau	Sang veineux de veau	Sang artériel de veau	Sang veineux de veau	Sang artériel de veau	Sang veineux de veau	Sang de bœuf
Carbone	53,4	51,4	50,4	53,8	52,7	»	»	»
Hydrogène	7,0	7,3	8,2	6,9	6,9	»	»	»
Azote	19,9	17,6	17,3	15,7	15,4	15,9	16,2	»
Soufre	»	»	»	0,4	1,2	»	»	1,6
Oxygène	»	»	»	»	»	»	»	»

	SCHERER				RULING		SCLOSBERGER	STRECKER			V. BAUMHAEUR
	Sang veineux de l'homme :				Sang artériel et sang veineux de bœuf 100°	Sang artériel et sang veineux de bœuf 1)	Sang de bœuf	Chair de poule	Chair de bœuf	Chair de mouton	Chair de poisson
Carbone....	53,7	54,3	54,0	54,1	50,9	52,2	52,4	54,5	53,7	»	54,7
Hydrogène,.	7,1	7,2	6,8	7,2	7,1	7,1	6,9	7,3	7,3	»	7,2
Azote......	15,8	15,8	15,7	16,1	»	»	15,5	15,8	»	16,8	15,4
Soufre......	»	»	»	»	1,5	»	»	1,2	»	1,1	1,5
Oxygène....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

GLUTEN-FIBRINE OU FIBRINE VÉGÉTALE.

La fibrine végétale est la partie du gluten de blé insoluble dans l'alcool, elle a été aussi nommée *zymose* par Taddéi. Cette substance a surtout été étudiée par Liebig, Dumas, Cahours.

Préparation. — 1° La fibrine végétale se prépare en épuisant par l'alcool le gluten du blé. L'alcool dissout toute la glutine; le gluten perd alors sa viscosité, le résidu constitue la fibrine végétale, un peu souillée de traces d'amidon et de périsperme de la graine.

2° Pour préparer la fibrine végétale à l'état de pureté, on commence par préparer le gluten ordinaire, on le traite d'abord par l'alcool faible et bouillant, par l'alcool concentré et bouillant, puis par l'éther bouillant. Afin d'extraire l'éther, on recommence ce même traitement en sens inverse, puis on fait bouillir la masse obtenue en dernier lieu avec de l'eau.

La matière est enfin desséchée et pulvérisée. Malgré ces traitements, elle n'est pas exempte d'amidon; pour l'en débarrasser complètement, il convient de la traiter de 70 à 80 degrés par une solution de diastase (Dumas et Cahours).

3° On délaye de la farine de blé dans l'eau, de manière à former une bouillie; on maintient ce mélange à une température élevée jusqu'à ce qu'il devienne fluide. Le gluten, en flocons gris gonflés, nage alors dans le liquide. On le recueille, on le lave et on le fait dissoudre dans la potasse faible. Cette solution, neutralisée par un acide, abandonne un mélange de fibrine végétale et de glutine que l'on sépare au moyen de l'alcool (Liebig).

4° Les extraits alcooliques du gluten sont concentrés de façon à renfermer environ 40 à 50 pour 100 d'alcool : ils laissent alors déposer par refroidissement une masse visqueuse, claire, en grande partie formée de gluten-fibrine souillé par un peu de gluten-caséine et de graisse.

Ce précipité est épuisé par l'alcool absolu bouillant; l'extrait alcoolique est concentré et refroidi, puis précipité par l'éther.

Le gluten-fibrine, dans ces conditions, précipite à peu près pur sous forme de flocons blancs assez volumineux.

Propriétés. — La fibrine végétale se présente sous forme d'une masse molle, élastique, blanc grisâtre. A l'incinération, elle donne des cendres ne renfermant point d'alcalis solubles (Liebig).

Au contact de l'humidité, elle s'altère en donnant de la diastase.

Le gluten-fibrine est insoluble dans l'eau; par ébullition avec l'eau il se transforme en modifications également insolubles.

La dessiccation à chaud le transforme également en produits insolubles.

L'alcool chaud, contenant de 30 à 70 pour 100 d'alcool réel, le dissout assez aisément. Ces solutions, portées quelque temps à l'ébullition, laissent déposer des grumeaux de gluten-fibrine devenu insoluble.

Les acides et les alcalis étendus le dissolvent facilement et sans décomposition.

Il se reprécipite de ces solutions par neutralisation, soit de la base, soit de l'acide.

Les dissolutions de gluten-fibrine dans les alcalis précipitent la plupart des sels métalliques.

La composition élémentaire du gluten-fibrine est la suivante :

	Scherer.		Jones.	Dumas et Cahours.			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Carbone........	54,2	54,2	53,1	53,2	53,4	53,4	53,7
Hydrogène......	7,3	7,5	7,0	7,0	7,0	7,1	7,1
Azote	15,8	15,8	15,6	16,4	16,0	15,8	»
Soufre..........	»	»	»	»	»	»	»
Oxygène........	»	»	»	»	»	»	»

1. 3. 4. 5. Gluten-fibrine du blé. — 2. du seigle.

GLIADINE. — GLUTINE VÉGÉTALE OU GÉLATINE VÉGÉTALE.

État naturel. — La gliadine, d'abord désignée sous le nom de glutine végétale, a été isolée par Taddéi. Elle constitue la partie du gluten soluble dans 'alcool.

Ritthausen, reprenant l'étude de la substance impure désignée par Taddéi sous le nom de glutine, en a extrait comme produit principal la gliadine, puis la mucédine, qui s'y trouve en proportion moindre.

La farine de blé est celle qui en contient la plus grande proportion. Les raisins et certains autres fruits paraissent contenir de la glutine.

Préparation. — 1° On met en digestion de la farine de blé dans un excès d'alcool suffisant pour former une bouillie claire. Après avoir abandonné ce mélange à la température d'environ 50 degrés pendant quelques heures, on filtre

et on abandonne l'alcool filtré à l'évaporation. Le résidu de cette évaporation constitue la glutine végétale, souillée par un peu d'une résine jaune dont on peut se débarrasser facilement par quelques traitements à l'éther (Taddéi).

Lorsque au lieu de la farine de froment on emploie d'autres farines, dans cette préparation, le rendement en glutine est insignifiant et elle est toujours accompagnée d'une proportion considérable de résines.

2° La gliadine s'obtient facilement par l'ébullition du gluten avec beaucoup d'eau. Le liquide évaporé fournit la gliadine assez pure. Le résidu insoluble contient de la mucédine, des modifications insolubles du gluten-caséine, du gluten-fibrine et des produits de transformation de ces albuminoïdes (Ginsberg).

3° On divise le gluten en petits fragments, et on l'épuise par l'alcool à 70 à 75 pour 100. Par le refroidissement, la gliadine se sépare sous la forme d'une substance visqueuse. On la dissout dans la potasse étendue et froide. On filtre cette liqueur sur du coton de verre et on précipite par l'acide acétique.

Le précipité est épuisé à 30 degrés par l'alcool ou 70 à 75 pour 100; par refroidissement la gliadine se sépare sous la forme d'une substance visqueuse, que l'on dissout dans l'acide acétique étendu et froid. On filtre et on précipite par la potasse étendue, enfin on épuise le précipité par l'alcool, par l'éther, puis une dernière fois par l'alcool (Ritthausen, *Die Eiweisskörper*, p. 28).

Propriétés. — La gliadine, lorsqu'elle est hydratée, se présente sous la forme d'une substance visqueuse, gluante. Sous l'influence de l'alcool absolu, elle se convertit en une masse jaunâtre, d'aspect terreux, hygroscopique.

La gliadine possède la faculté de s'électriser facilement par le frottement.

L'eau à froid convertit la gliadine sèche en fragments gluants et en dissout une partie. Si on la maintient longtemps à l'ébullition avec de l'eau, elle s'altère et devient en partie insoluble.

La glutine est insoluble dans l'éther, elle est soluble dans l'alcool à 70 degrés, mais est moins soluble dans l'alcool, soit plus hydraté, soit plus riche en alcool, et elle est complètement insoluble dans l'alcool absolu.

Les acides dissolvent aisément la gliadine. Il en est de même des alcalis. Elle se précipite en masse visqueuse par la neutralisation du liquide, acide ou alcalin, qui la tient en dissolution.

La glutine se dissout dans l'ammoniaque à la température ordinaire avec la plus grande facilité.

Les sels métalliques sont en général précipités par les dissolutions alcalines de gliadine. Le précipité est visqueux.

Voici la composition élémentaire de la gliadine d'après des analyses déjà un peu anciennes :

				Boussingault.			
				Séchée à 10°.		Séchée dans le vide sec.	
	Jones.	Mulder.					
Carbone........	54,6	54,93	54,75	53,3	52,8	54,1	53,4
Hydrogène......	7,4	7,11	6,99	7,5	7,6	7,6	7,7
Azote..........	16,0	15,71	15,71	14,6	14,4	13,5	13,5
Soufre.........	»	0,57	0,62	»	»	»	»
Oxygène........	»	»	»	»	»	»	»

Ritthausen a trouvé plus récemment les nombres suivants, dans lesquels on remarque une proportion moindre de carbone et d'azote :

	Blé.	Avoine.
	—	—
Carbone.............	52,60	52,59
Hydrogène............	7,00	7,65
Azote................	18,06	17,71
Soufre...............	0,85	1,66
Oxygène.............	21,49	20,39

W. Kreusler (*Journ. für prakt. Chem.*, t. CVII, p. 17) a retiré de l'avoine un corps analogue à la gliadine, mais contenant une proportion double de soufre. Il l'obtient comme il suit :

L'avoine réduite en farine est mise en contact, pendant six heures, avec de l'eau à la température ordinaire.

On filtre, on évapore au tiers la liqueur filtrée, on épuise par l'alcool et l'éther la masse qui se sépare, puis on la dissout dans l'acide acétique; une partie seulement se dissout. On filtre, on précipite la liqueur filtrée par la potasse, on recueille ce précipité, on le dissout dans l'alcool bouillant à 60 degrés ; enfin on précipite par l'addition d'un grand excès d'alcool absolu. Il faut répéter plusieurs fois cette opération pour purifier la matière.

MUCÉDINE.

On retire la mucédine des premiers précipités obtenus par saturation fractionnée des solutions acétiques dans la préparation de la gliadine, ou on la retire des eaux mères alcooliques qui résultent de la préparation du gluten-fibrine. Elle se distingue de la gliadine en ce qu'elle est plus soluble dans l'eau ; sa composition élémentaire est :

Carbone...........	54,11
Hydrogène........	6,90
Azote...............	16,63
Soufre.............	0,88
Oxygène..........	21,48

ZÉINE.

Ce corps a été retiré par Ritthausen et Stepf des graines du maïs (*Jahresb. für Chem.*, 1859, p. 592, et *Journ. für prakt. Chem.*, t. CVI, p. 471).

Cette substance est analogue au gluten-fibrine, mais elle s'en distingue par la proportion d'azote qui est moindre.

Préparation. — Après avoir fait digérer pendant une heure, à la température de 40 à 50 degrés, la farine de blé avec de l'alcool à 85 pour 100, on

filtre et on réduit par évaporation la solution à la moitié de son volume primitif. On laisse refroidir; il se dépose une masse rougeâtre que l'on reprend par l'alcool à 90 pour 100; enfin on précipite cette solution en la versant dans un grand excès d'alcool absolu ou dans l'éther.

On lave à l'alcool, puis à l'éther les filaments blancs qui se séparent.

Propriétés. — Le produit, tel qu'il vient d'être préparé, est un peu mou, mais dépourvu cependant d'élasticité.

Lorsqu'il a été séché, il se présente sous forme d'une masse cornée, jaunâtre, cassante, mais non pulvérisable.

La zéine est insoluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool très étendu ou dans l'alcool absolu. Elle est assez soluble, aussi bien à froid qu'à chaud, dans l'alcool marquant de 70 à 90 degrés centésimaux.

Lorsqu'on évapore une solution alcoolique concentrée de zéine, elle ne dépose point, et il reste une masse visqueuse qui, étalée sur des plaques de porcelaine, se dessèche en lames analogues à la peau.

La zéine est soluble dans les solutions alcalines; les acides la précipitent intacte de ces solutions.

L'acide acétique cristallisable dissout la zéine surtout à chaud; le liquide précipite par le cyanure jaune, le sous-acétate de plomb et beaucoup d'autres sels.

L'acide chlorhydrique concentré fournit à froid une solution brune.

Si on maintient en ébullition, pendant longtemps, la zéine avec l'alcool ou avec l'eau, elle devient insoluble dans l'alcool, les alcalis caustiques et l'acide acétique cristallisable.

La zéine ne diffère du gluten-fibrine que très légèrement par sa composition qui est la suivante :

	Zéine du maïs.	Zéine du blé.
Carbone	54,69	51,31
Hydrogène	7,51	7,18
Azote	15,58	16,89
Oxygène	0,69	1,01
Soufre	21,53	20,60

IV

ALBUMINES COAGULÉES

Les albumines coagulées ont été étudiées isolément à leur place respective.

Voy.: *Albumine*, p. 1507, 1510, 1511, 1513, 1514, 1515; *Sérine*, p. 1530; *Caséine coagulée*, p. 1545, 1546, 1547; *Action de la présure*, 1550.

V

ALBUMINOIDES CRISTALLISÉS

Sous cette dénomination, on étudiera les grains de protéine et l'hématocristalline.

CASÉINE VÉGÉTALE CRISTALLISÉE.

Origine. — Hartig a découvert, dans plusieurs produits végétaux, et décrit sous le nom d'*aleurone* des corpuscules très ténus, arrondis ou ovoïdes. Ces corpuscules sont formés en grande partie par une substance protéique; ils sont aujourd'hui désignés sous le nom de granules de protéine. Ils sont loin de constituer un principe défini; mais la caséine végétale qu'ils contiennent principalement peut, dans certains cas, cristalliser. On les rencontre surtout dans la noix de para, dans les semences de ricin.

Préparation. — 1° Pour séparer les granules de protéine de la noix de para, on triture celle-ci avec de l'huile d'olive. On élimine le corps gras par décantation et lavage à l'éther; on malaxe doucement le résidu avec l'alcool, puis on le dissout dans l'eau tiède (40 à 50 degrés); on filtre cette liqueur encore chaude et on précipite la caséine en faisant passer dans le liquide un courant d'acide carbonique. Il précipite de petites lamelles qui présentent souvent des indices de facettes (N. Sachsse, *Sitzungsberichte der naturf. Gesell.*, Leipzig, 1876, p. 23).

2° On peut encore opérer de la façon suivante :

La noix de Para est d'abord débarrassée de la peau brune qui la recouvre, divisée en tranches fines et agitée avec de l'éther, puis avec de l'eau. Ce qui se rassemble au fond du liquide est broyé à froid dans un mortier avec une solution au dixième de sel marin. On ajoute un grand excès d'eau chargée de gaz carbonique, et on continue à faire passer un courant de ce gaz jusqu'à complète précipitation.

On recommence ce traitement plusieurs fois, puis la matière amorphe qui s'est déposée en dernier lieu est lavée à l'eau pure et froide (Weyl, *Zeits. für physiol. Chem.*, t. I, p. 87, et 1877, p. 16).

Composition. — Cette substance préparée d'après le premier procédé (1°) a donné à l'analyse élémentaire :

Carbone	51,00
Hydrogène	7,25
Azote	18,06
Oxygène	21,51
Soufre	1,36
Acide phosphorique	0,82
Cendres	0,76

L'analyse élémentaire de la substance obtenue par le second procédé a donné, déduction faite des cendres :

Carbone..................	52,43
Hydrogène.................	7,12
Azote.....................	18,10
Soufre....................	0,55
Phosphore................	»

Propriétés. — Quand, par ces différentes opérations, on a réussi a obtenir des cristaux, on constate qu'ils sont biréfringents.

HÉMATOCRISTALLINE OU HÉMOGLOBINE (1).

Historique. État naturel. — Berzelius attira le premier l'attention sur la matière colorante du sang. Funke observa ensuite que le sang peut fournir, dans certaines circonstances, cette substance protéique sous forme de cristaux. Elle a été appelée *hématocristalline*, et a été, depuis Funke, étudiée par Lehmann et par Kunde.

Pour purifier les cristaux d'hémoglobine, il faut les faire recristalliser à plusieurs reprises en maintenant leur dissolution vers zéro.

On doit les sécher dans le vide à zéro, car ils s'altèrent facilement par la moindre élévation de température.

Le sang des différents animaux ne fournit pas une seule et unique hématocristalline douée de propriétés identiques ; on obtient, au contraire, des cristaux de formes différentes, et différents par leur solubilité.

Préparation. — On laisse le sang se coaguler et quand le caillot s'est contracté, on l'exprime à travers un linge pour en séparer la majeure partie du sérum. On divise le caillot sur le linge et on le lave avec de l'eau ; on recueille cette eau de lavage et on y fait passer un courant d'oxygène pendant environ une demi-heure, jusqu'à ce qu'elle se recouvre d'une écume abondante ; on y dirige ensuite un courant de gaz carbonique pendant environ un quart d'heure. Cet acide détermine au bout de quelques instants la formation de petits cristaux, on laisse reposer et on sépare la plus grande partie du liquide surnageant par décantation, enfin on recueille les cristaux sur un filtre ou une toile fine.

Ce procédé donne de bons résultats avec le sang de cochon d'Inde, de rat, de souris. Lorsqu'on opère avec le sang des autres animaux, les cristaux qui se forment étant plus solubles dans l'eau, il faut ajouter à la liqueur une certaine proportion d'alcool avant ou après le passage du courant de gaz oxygène et de gaz carbonique, autrement le rendement en hématocristalline serait très faible.

Lehmann a constaté que le rendement obtenu est plus grand lorsqu'on effectue cette préparation à la lumière solaire que lorsqu'elle est faite dans l'obscurité.

(1) L'hémoglobine et certains de ses dérivés sont étudiés dans l'*Encycl. chim.*, t. IX, *Chimie organ.*, 2e sect., 2e fasc., par MM. Garnier et Schlagdenhauffen.

Les cristaux ne sont jamais complètement purs, ils sont toujours souillés de globules du sang et de lymphe dont on ne peut les débarrasser par les lavages même prolongés à l'eau et à l'alcool.

Les solutions aqueuses d'hématocristalline ne peuvent fournir de cristaux par évaporation, même dans le vide.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Les cristaux d'hématocristalline sont colorés en rouge plus ou moins foncé. Ils sont très altérables, surtout au contact de l'air.

La solution aqueuse d'hématocristalline se coagule par la chaleur vers 63°,5; elle devient opaline par addition d'alcool absolu, elle précipite en blanc par l'acide nitrique et n'estpoint précipitée par les acides chlorhydrique, sulfurique et acétique.

L'acide acétique dissout assez facilement les cristaux du sang.

Les solutions concentrées de potasse font passer les cristaux d'hématocristalline au jaune sale sans les dissoudre.

L'ammoniaque les dissout aisément, la solution a une teinte fleur de pêcher; l'acide acétique précipite cette dissolution.

Les cristaux soumis à l'action de la chaleur commencent à se décomposer vers 160 à 170 degrés en répandant une odeur cornée; puis, par une plus forte chaleur, ils dégagent des vapeurs inflammables, brûlent en se boursouflant et laissent un charbon poreux.

Le chlore décolore immédiatement les cristaux du sang et en précipite une matière blanche.

Les solutions d'hématocristalline n'éprouvent aucun changement par l'addition de chlorhydrate d'ammoniaque, chlorure de calcium, acétate de plomb, ou ferrocyanure de potassium.

Le sous-acétate de plomb les trouble légèrement, et par addition d'ammoniaque au mélange il se forme un précipité blanc sale.

Le nitrate d'argent trouble légèrement les solutions d'hématocristalline. Un excès de bichlorure de mercure les précipite en blanc.

Le sulfate de cuivre, au bout de quelque temps, y produit un précipité vert pâle. Le nitrate neutre de mercure fournit un précipité blanc.

Le réactif de Millon donne avec les cristaux d'hématocristalline la même coloration rouge qu'avec toutes les substances albuminoïdes.

Forme cristalline. — La forme des cristaux n'a été déterminée que par des observations microscopiques.

L'hémoglobine du sang d'écureuil cristallise dans le système hexagonal, celle du cobaye dérive du système rhombique; il en est de même des cristaux du sang de l'homme, du chien, du lapin.

L'axe optique des cristaux du sang d'écureuil est normal aux faces hexagonales.

Action de la lumière. — Les cristaux d'hémoglobine sont biréfringents et pléochromatiques.

Lorsqu'on examine au spectroscope une solution d'hémoglobine, placée dans une petite cuve à parois parallèles, on remarque avec les solutions concentrées une forte absorption de lumière dans toutes les parties du spectre, excepté dans le rouge vers les raies A et B de Frauenhofer, de sorte que, sauf le rouge, tout le champ visuel paraît obscurci.

Si alors on étend la solution d'hémoglobine avec de l'eau, le spectre s'éclaire d'abord jusqu'à la raie D ; si l'on continue à étendre la solution, l'obscurité disparaît entre E et F dans le vert, et peu à peu on aperçoit le spectre entier jusqu'au violet ; mais il reste deux bandes d'absorption entre D et E.

Si l'on ajoute à la solution d'hémoglobine examinée un réducteur, tel que sulfate de fer, sulfhydrate d'ammoniaque incolore, les deux raies d'absorption disparaissent : à la place de l'intervalle primitivement clair qui les séparait on voit une bande obscure large et diffuse, et l'absorption de lumière dans le bleu du spectre devient plus faible.

Lorsqu'on agite la solution avec de l'air ou de l'oxygène, la bande large disparaît et fait place aux deux bandes primitives.

L'hémoglobine forme avec différents gaz des combinaisons dont les spectres sont caractéristiques.

Combinaison de l'hémoglobine avec l'oxyde de carbone. — Lorsqu'on dirige un courant d'oxyde de carbone dans la solution d'*oxyhémoglobine*, c'est-à-dire dans la combinaison d'oxygène et d'hémoglobine, la teinte rouge vif primitive se transforme en teinte rosée, l'oxyde de carbone est absorbé, et l'oxygène est remplacé à volume égal.

Il y a réellement entre l'hémoglobine et l'oxyde de carbone une combinaison que M. Hoppe-Seyler a nommée HÉMOGLOBINE OXYCARBONÉE : elle peut être obtenue à l'état de cristaux.

Pour cela, on fait passer un courant prolongé d'oxyde de carbone dans de l'oxyhémoglobine refroidie à zéro et contenant un quart de son volume d'alcool, et cela en agitant fréquemment ; on abandonne le tout pendant vingt-quatre heures à zéro : il se forme un dépôt de beaux cristaux rouge bleuâtre d'hémoglobine oxycarbonée ayant quelquefois plusieurs millimètres de longueur et qui, dans le vide, dégagent un peu d'oxyde de carbone.

Ces cristaux paraissent être plus solubles dans l'eau que les cristaux d'oxyhémoglobine et leur dissolution est d'un rouge plus clair.

Les propriétés optiques sont voisines de celles de l'oxyhémoglobine, mais les bandes d'absorption sont un peu déplacées vers le violet.

L'échelle du spectroscope étant placée dans des conditions telles que la raie C soit à la division 61, D est à 80, E est à 106, *b* à 111, F à 130,5, G entre 179 et 180. Le spectre du sang oxycarboné présente deux bandes entre 82 et 90, et entre 95 et 106. Ces bandes peuvent disparaître sous l'influence des réducteurs, mais non avec la même facilité que celles de l'hémoglobine, ce qui permet de les différencier l'une de l'autre.

HÉMOGLOBINE OXYAZOTÉE.

Le bioxyde d'azote se combine à l'hémoglobine comme l'oxyde de carbone.

Si l'on fait absorber le bioxyde d'azote par une solution d'oxyhémoglobine, en évitant l'accès de l'air, il forme avec l'hémoglobine une combinaison qui paraît encore plus stable que celle donnée par l'oxyde de carbone.

Les caractères spectroscopiques de cette combinaison sont identiques avec ceux de la combinaison oxycarbonique ; les bandes d'absorption sont plus pâles et les agents réducteurs ne les font pas disparaître.

HÉMOGLOBINE ET ACÉTYLÈNE.

L'acétylène se combine avec l'hémoglobine de la même manière que l'oxyde de carbone; la combinaison a même couleur, les caractères optiques sont identiques, mais elle est plus facilement réduite (Liebrëech et Bistrow).

HÉMOGLOBINE ET ACIDE CYANHYDRIQUE.

L'acide cyanhydrique se combine directement avec l'hémoglobine après addition d'un quart de volume d'alcool et refroidissement à zéro du mélange en solution concentrée; la combinaison se sépare de la même manière et sous la même forme que l'oxyhémoglobine.

Elle est plus stable que cette dernière ; les caractères spectroscopiques sont les mêmes que ceux de la combinaison d'acétylène.

COMPOSITION DE L'HÉMATOCRISTALLINE

Lehmann a donné pour la composition élémentaire de l'hématocristalline les proportions centésimales suivantes, déduction faite des cendres :

Carbone.............	55,41	55,24	55,18
Hydrogène...........	7,08	7,12	7,14
Azote................	14,27	17,31	17,40
Soufre...............	0,25	0,21	0,25
Oxygène............	»	»	»

L'hématocristalline examinée par ce chimiste avait été préparée avec du sang de chien et contenait encore quelques débris de globules malgré des lavages successifs et prolongés à l'alcool, l'éther et l'eau.

Les cristaux d'hématocristalline renferment de 4 à 10 pour 100 d'eau de cristallisation; cette proportion n'a pu être exactement déterminée en raison de la facilité avec laquelle ils s'altèrent.

L'hématocristalline, préparée et purifiée comme celle qui a donné à l'analyse élémentaire les résultats cités précédemment, renferme en moyenne de 0,7 à 0,9 pour 100 de cendres.

Lehman, qui a fait l'analyse complète de ces cendres, indique :

	Hématocristalline de cochon d'Inde.	Hématocristalline de chien.
Peroxyde de fer	48,64	63,84
Acide phosphorique	18,75	19,81
Chaux	5,31	5,96
Magnésie	1,41	0,98
Chlorure de potassium	22,98	5,21
Sulfate de chaux	2,38	3,46
	99,49	99,25

OXYHÉMOGLOBINE.

L'hémoglobine est très avide d'oxygène ; elle forme avec ce gaz une combinaison définie et stable.

A chaque variété d'hémoglobine correspond une oxyhémoglobine spéciale, mais les différences entre ces diverses combinaisons sont très légères.

Les solutions d'oxyhémoglobine peuvent être amenées à cristallisation; les conditions de cette opération varient un peu avec la nature du sang employé. En général, elle se produit avec le sang en nature ; il est cependant préférable d'en séparer le sérum, soit par la coagulation spontanée, soit par le dépôt des globules, soit en ajoutant au sang 5 à 10 volumes d'une solution de sel à 3 pour 100 et laissant déposer.

PRÉPARATION

Le meilleur procédé pour préparer l'oxyhémoglobine est le suivant, indiqué par Hoppe-Seyler :

Le sang, au sortir du vaisseau, est reçu dans une capsule et, après coagulation, abandonné dans un endroit frais pendant vingt-quatre heures.

Au bout de ce temps, le sérum est décanté, le cruor lavé à l'eau distillée froide, puis coupé en très petits morceaux, qui sont lavés à leur tour. On achève alors la division du cruor, soit en le hachant ou en le broyant, soit en le faisant congeler et le cassant en petits morceaux. Ceux-ci sont lavés à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide filtré ne précipite plus par l'acétate mercurique. Ces opérations ont pour but de séparer complètement le sérum du cruor.

La masse est ensuite arrosée d'eau à 30 à 40 degrés, et le liquide filtré est reçu dans un grand vase cylindrique entouré de glace.

Cette liqueur est additionnée peu à peu d'alcool refroidi qui précipite l'oxy-

hémoglobine ; on lave les cristaux formés à l'eau alcoolisée froide, puis à l'eau distillée refroidie.

On essore les cristaux et on les sèche dans le vide ou sous une cloche en présence d'acide sulfurique.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

L'oxyhémoglobine pure et sèche est une poudre cristalline d'un rouge clair.

La forme cristalline varie pour chaque sorte d'animal, mais elle est constante pour le même animal ; ces cristaux sont biréfringents.

Ces diverses variétés se comportent absolument de la même façon dans leur action sur la lumière et dans leurs nombreux modes de décomposition.

L'action sur la lumière a été décrite.

Les solutions alcalines étendues dissolvent très facilement l'oxyhémoglobine, mais la décomposent à la longue, même à froid.

Les huiles et les dissolvants neutres (l'eau exceptée) ne dissolvent pas l'oxyhémoglobine.

Les solutions aqueuses se troublent vers 70-80 degrés; au bout de quelques instants, il se dépose un coagulum que l'on croit formé de globuline, colorée en brun par l'hématine.

Les cristaux d'oxyhémoglobine deviennent insolubles dans l'eau après un séjour prolongé dans l'alcool ; si ensuite on les traite par de l'alcool ammoniacal, ils se décolorent presque complètement sans même se déformer.

L'acétate de plomb, le sous-acétate de plomb ne précipitent pas la solution d'oxyhémoglobine; le nitrate d'argent ne donne pas de précipité au premier moment, mais peu à peu le liquide se trouble.

Les sels des métaux lourds, ayant tendance à former en présence de l'eau des sels basiques, précipitent l'oxyhémoglobine.

Les acides précipitent l'oxyhémoglobine en rouge brun ; il se forme de la méthémoglobine.

Ce composé intermédiaire entre l'oxyhémoglobine et l'hémoglobine se forme dans l'action des réducteurs faibles sur l'oxyhémoglobine.

L'oxyhémoglobine est une combinaison dissociable.

La tension normale de l'oxygène, dans les solutions d'oxyhémoglobine, est de 25 millimètres de mercure environ à 35 degrés.

L'oxyhémoglobine, ou le globule sanguin, peut fonctionner comme agent de transport de l'oxygène actif; ainsi, dans un mélange d'essence de térébenthine vieille et de teinture de gaïac, il détermine le bleuissement de la résine.

De petites quantités de sulfate de quinine entravent ou ralentissent cette action.

L'oxyhémoglobine décompose très énergiquement l'eau oxygénée sans l'altérer, il ne se forme pas de méthémoglobine. L'hémoglobine produit plus lentement cette décomposition.

M. Béchamp a constaté qu'une très petite quantité d'oxygène se fixe toujours sur la matière organique dans ces réactions.

COMPOSITION DE L'OXYHÉMOGLOBINE

Les cristaux humides d'oxyhémoglobine abandonnent, dans certaines conditions, en moyenne 160^{cc} d'oxygène par 100 grammes, ce qui a fait suposer que l'oxyhémoglobine renferme au moins une molécule d'oxygène (Hüfner).
Hüfner a assigné à l'oxyhémoglobine la formule

$$At\ldots\ C^{636}H^{1025}Az^{164}O^{189}S^{3}Fe.$$

Preyer, en considérant que l'oxyhémoglobine contient au moins un atome de fer et que les déterminations ont indiqué en moyenne dans l'oxyhémoglobine une proportion de fer de 0,42 pour 100, est arrivé à la formule

$$At\ldots\ C^{600}H^{960}Az^{154}O^{179}S^{3}Fe.$$

L'analyse élémentaire a indiqué:

	Oxyhémoglobine.			
			Calculé d'après la formule de :	
	Cheval.	Porc.	Hufner.	Preyer.
Carbone	54,87	54,17	54,02	54,01
Hydrogène	6,97	7,38	7,25	7,20
Azote	17,31	16,23	16,25	16,17
Oxygène	19,73	21,36	21,40	21,48
Soufre	0,65	0,66	0,68	0,72
Fer	0,47	0,43	0,40	0,42

MÉTHÉMOGLOBINE.

Ce dérivé découvert par Hoppe-Seyler est encore imparfaitement connu.
Il résulte de la combinaison de l'oxygène avec l'hémoglobine, d'une façon stable et non dissociable par les agents physiques seuls. Les agents réducteurs transforment rapidement la méthémoglobine en hémoglobine réduite.

Formation de la méthémoglobine. — Toutes les substances oxydantes, agissant en solution neutre ou faiblement alcaline, transforment en quelques instants l'hémoglobine ou l'oxyhémoglobine en méthémoglobine; la solution prend une teinte jaunâtre ou brune; on peut employer comme oxydants: l'ozone, le permanganate, l'hypochlorite, le nitrate de potassium, le nitrate d'amyle, l'acide osmique, le ferricyanure de potassium, etc.
La méthémoglobine se forme également lorsqu'on traite l'oxyhémoglobine par les agents réducteurs divers; ainsi les solutions de pyrogallol à 0,50 pour 100; les solutions d'hydroquinone, de pyrocatéchine à 1 pour 100.

Formation de la méthémoglobine cristallisée. — En dissolvant l'oxyhémoglobine du sang de porc dans l'eau, ajoutant un quart du volume d'alcool et plaçant le liquide dans le mélange réfrigérant, Hüfner et Otto ont plusieurs fois obtenu, à la place des cristaux rouge clair d'oxyhémoglobine, une masse brune composée d'aiguilles très fines qui offraient les caractères de la méthémoglobine.

Ces cristaux renferment 12 pour 100 d'eau qui se dégage à 115 degrés; séchés à cette température, ils ont donné à l'analyse les chiffres suivants :

Carbone....................	53,59
Hydrogène..................	7,13
Azote......................	16,19
Oxygène....................	21,58
Soufre.....................	0,66
Fer........................	0,45

Ces chiffres, très voisins de ceux donnés par l'analyse de l'oxyhémoglobine du sang de porc, ne permettent pas de se prononcer sur la nature chimique de cette méthémoglobine.

Propriétés. — La méthémoglobine est soluble dans l'eau; 100 parties d'eau dissolvent 5 parties 851 de méthémoglobine à zéro.

Elle est insoluble dans l'alcool, dans l'éther.

Les solutions de méthémoglobine sont brunes, légèrement acides; leur spectre d'absorption est caractéristique : en solution aqueuse, on observe une bande très nette dans le rouge entre C et D, mais plus près de C; à partir de D, tout le spectre est sombre, mais par la dilution on voit apparaître une bande très peu foncée entre D et E tout près de D; puis un peu avant E, l'intensité lumineuse commence de nouveau à décroître et atteint avant F un minimum limitant une large bande très foncée qui apparaît très nette; les radiations indigo, violettes sont totalement absorbées, mais on observe dans le bleu une éclaircie faible.

Les solutions alcalines de méthémoglobine donnent un spectre bien différent : la bande dans le rouge a disparu et on observe alors trois bandes, une pâle avant D et deux entre D et E.

Les acides faibles, ajoutés en léger excès avec précaution, ramènent le spectre primitif.

Le sous-acétate de plomb, le chlorure mercurique, le nitrate d'argent précipitent la méthémoglobine.

HÉMATINE.

La décomposition de l'hémoglobine fournit une matière colorante ferrugineuse dont les propriétés optiques sont différentes de celles de l'hémoglobine, nommée hématine.

Hoppe-Seyler considère la formation de l'hématine comme résultant du dédoublement de l'hémoglobine, qui serait une combinaison de globuline et d'hématine.

Préparation. — 1° *Procédé de Hoppe-Seyler.* — On ajoute au sang défibriné 3 ou 4 volumes d'alcool, le coagulum est recueilli, pressé, broyé et tamisé. On le met digérer au bain-marie avec de l'alcool faiblement acidulé par de l'acide sulfurique, on filtre et on traite une seconde fois le résidu par de l'alcool acidulé.

Les liqueurs réunies et chauffées au bain-marie sont additionnées d'une proportion de sel marin, à peine suffisante pour transformer l'acide sulfurique en sulfate sodique ; au bout d'une heure de chauffe, on laisse refroidir la liqueur, qui dépose des cristaux de chlorhydrate d'hématine ; on les lave à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther.

Finalement on les dissout dans la potasse très faible, d'où l'on précipite l'hématine par l'acide sulfurique faible ; enfin elle est lavée à l'eau.

2° *Procédé de Cazeneuve.* — On ajoute au sang son poids de sulfate de sodium, on coagule par la chaleur, on jette le magma sur une toile, on l'exprime modérément et on le triture avec de l'alcool contenant un peu d'acide oxalique.

La teinture alcoolique tient en dissolution l'hématine, que l'on précipite par l'ammoniaque comme précédemment.

Propriétés. — L'hématine a une coloration noir bleuâtre à éclat métallique ; sa poudre possède une teinte brune ; elle supporte bien une température de 180 degrés ; à une température plus élevée elle se carbonise sans boursoufler.

Elle laisse à l'incinération 12 pour 100 d'oxyde de fer.

L'hématine est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme ; elle est un peu soluble en brun dans l'acide acétique cristallisable, surtout à chaud.

Elle est facilement soluble dans l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, dans l'alcool acidifié par l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Elle est soluble dans les alcools.

Les solutions ammoniacales d'hématine laissent après évaporation au bain-marie un résidu ammoniacal soluble dans l'eau.

L'hématine se combine aux alcalis et aux acides.

Les solutions alcalines sont dichroïques, vert-olive, en couches minces, rouges par transparence, en couches épaisses.

Les réducteurs alcalins transforment l'hématine en hématine réduite.

Chauffée au bain-marie avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, l'hématine perd d'abord son fer et donne de l'hématoporphyrine ; ce produit se réduit lui-même par l'action prolongée du réactif, le liquide devient jaunâtre et contient une substance probablement analogue à l'hydrobilirubine (Hoppe-Seyler).

L'hématine résiste bien à l'action des alcalis, il faut employer la potasse fondante pour en dégager l'ammoniaque (Cazeneuve).

Les solutions alcooliques acides concentrées sont brunes et non dichroïques.

Le minimum d'absorption de ces solutions est du rouge extrême jusqu'à la raie B et leur maximum d'absorption pour le violet.

Jusqu'à une concentration de 1 gramme pour 6,667 grammes d'eau et sous

une épaisseur de 1 centimètre, on observe une raie d'absorption entre C et D, plus près de C que de D.

En solution alcoolique acide, il y a une raie étroite partagée en deux moitiés par la raie C.

Si à une solution alcaline d'hématine, on ajoute du cyanure de potassium, le dichroïsme de la liqueur ne disparaît pas en entier, mais la solution devient plus transparente, rouge brun, ou vert-olive, en couches minces.

Il se forme une combinaison qui a un minimum d'absorption des deux côtés de la raie C et une raie très faiblement accusée entre D et E, plus près de D.

Les solutions ammoniacales d'hématine donnent avec le chlorure de baryum et le chlorure de calcium des précipités floconneux bruns de composés barytiques ou calcaires.

L'acide sulfurique concentré dissout l'hématine à froid. La solution est verte, en couches minces, et rouge brun sous une plus grande épaisseur; additionnée d'eau, elle donne un dépôt floconneux soluble dans les alcalis et dont la solution ammoniacale évaporée à sec laisse un résidu bleu noirâtre d'aspect métallique et exempt de fer (Mulder).

Hoppe-Seyler a nommé cette substance *hématoporphyrine*.

Il est très difficile de préparer l'hématoporphyrine à l'état de pureté.

C'est une poudre très foncée d'un bel éclat violet, présentant en couches minces une teinte verdâtre.

Elle est peu soluble dans l'eau, plus facilement soluble dans les acides étendus et très aisément soluble dans les alcalis.

La composition est représentée par la formule :

$$\text{At}\ldots\ C^{68}H^{74}Az^{8}O^{12},$$

et sa formation peut être exprimée par l'équation :

$$\text{At}\ldots\ C^{68}H^{70}Az^{8}O^{10}Fe^{2} + 4(SO^{4}.H^{2}) + O^{2} = C^{68}H^{70}Az^{8}(SO^{4}.H^{2})^{2} + 4FeSO^{4} + 2H^{2}O.$$

L'hématoporphyrine ne se produit, en effet, que lorsqu'on opère le dédoublement de l'hématine par l'acide sulfurique au contact de l'oxygène.

En l'absence de l'oxygène, on obtient une masse noire, très peu soluble dans les acides, insoluble dans la potasse, et qui a donné à l'analyse des chiffres conduisant à la formule :

$$C^{68}H^{78}Az^{8}O^{7}.$$

Hoppe-Seyler a nommé ce corps *hématoline*.

La solution d'hématoporphyrine dans l'acide sulfurique même très étendu présente deux bandes d'absorption, l'une avant D, l'autre plus forte au milieu de D et E.

Avec la solution potassique, on obtient quatre bandes, deux faibles, une entre C et D, l'autre avant E, et deux fortes et plus larges, la première vers D, l'autre un peu en avant de *b*.

L'acide chlorhydrique à 100 ou 150 degrés, en vase clos, dédouble rapide-

ment l'hématine en lui enlevant le fer et en donnant probablement de l'hématoporphyrine et de l'hématoline (Cazeneuve).

Chauffée à 140 degrés avec du trichlorure de phosphore contenant un peu de phosphore, l'hématine donne un produit noir bleuâtre que l'eau dédouble en hématoporphyrine, en un sel ferreux, et en une matière insoluble.

La partie insoluble, lavée à l'eau et au sulfure de carbone, puis dissoute dans un alcali faible et précipitée par l'acide chlorhydrique, est exempte de fer. L'analyse de ce produit conduit à la formule :

$$C^{68}H^{70}Az^{8}O^{10}(PO^{4}H^{3})^{4}$$

(Hoppe-Seyler).

Dosage de l'hémoglobine. — Voy. *Encyclop. chim.*, t. IX, 2[e] sect., 2[e] fasc., p. 155.

HÉMATINE RÉDUITE.

Stokes a découvert ce corps en faisant agir les réducteurs alcalins sur l'hématine qui présente une grande affinité pour l'oxygène ; l'hématine réduite n'a pas été isolée : on ne connaît que ses réactions en solutions et ses caractères spectraux.

Les solutions de cette matière sont rouge pourpre ; rendues alcalines, elles offrent un spectre caractéristique : Jusqu'à D elles absorbent fort peu de lumière : elles présentent deux bandes d'absorption entre D et *b*, dont la première, située entre D et E, est remarquable par son intensité, qui ne disparaît que par une très forte dilution.

Les solutions acides ne montrent pas de bandes d'absorption proprement dites, mais absorbent une notable proportion des radiations entre D et E.

Les solutions alcalines ou acides absorbent l'oxygène de l'air, deviennent brunes et contiennent alors de l'hématine ordinaire. La transformation est très rapide avec les solutions alcalines ; elle s'annonce par un changement de teinte et l'apparition du dichroïsme verdâtre qui caractérise l'hématine en solution alcaline.

En présence des acides, l'hématine réduite perd facilement son fer à l'état de sel ferreux et se convertit en hématoporphyrine.

Recherche de l'hématine. — Pour rechercher l'hématine dans un liquide pathologique, on ajoute de l'ammoniaque et du chlorure de calcium.

On reprend le précipité par l'acide chlorhydrique étendu, on lave à l'eau, on redissout dans l'ammoniaque et l'on examine les caractères optiques de la solution.

Si le dépôt dans lequel il s'agit de rechercher l'hématine est insoluble, on le fait digérer au bain-marie avec de l'alcool contenant de l'acide sulfurique ; on filtre, on neutralise par l'ammoniaque, on sépare le sulfate d'ammoniaque formé et on examine au spectroscope.

Comme contrôle, on recherche le fer dans les cendres du produit.

SELS D'HÉMATINE.

Chlorhydrate d'hématine ou hémine.

At... $C^{68}H^{70}Az^{8}Fe^{2}O^{10}.2HCl$.

Préparation. — On prépare le chlorhydrate d'hématine en chauffant le sang desséché en présence d'acide acétique et parfois d'une petite quantité de chlorure de sodium.

Mais il est très difficile de pouvoir en obtenir une grande quantité.

On emploie surtout cette réaction en chimie légale pour reconnaître les taches de sang. (Voyez cette question dans les *Traités de chimie légale* ou *de toxicologie*.)

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

L'hémine constitue des lamelles rhombiques ordinairement microscopiques, bien définies, brun noir ou rouge brun, ou des aiguilles rhombiques aplaties, fréquemment croisées.

Suspendue dans un liquide incolore ou desséchée, elle se présente sous forme d'une masse bleu noirâtre chatoyante, à éclat métallique et paraissant brune par transparence.

Les cristaux sont biréfringents et pléochromatiques ; ils donnent une empreinte brune lorsqu'on les frotte sur un corps dur.

Le chlorhydrate d'hématine est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, ainsi que dans le chloroforme.

Propriétés optiques. — La solution d'hémine dans l'alcool sulfurique donne une bande d'absorption située près de D, entre C et D, et une autre bande moins nettement limitée située entre D et F.

Lorsqu'on dilue dans l'eau le liquide avec précaution, cette dernière bande se dédouble en deux bandes obscures inégales : celle qui se trouve auprès de F est plus sombre.

L'*acide chlorhydrique*, l'*acide acétique* n'exercent à froid aucune action sensible sur les cristaux d'hémine, mais ces acides les dissolvent à chaud en partie.

L'*acide azotique* de densité 1,2 ne les attaque pas à froid et les décompose complètement à 100 degrés.

L'*acide sulfurique étendu,* l'*acide phosphorique* ne les attaquent pas à froid.

L'*acide sulfurique concentré* donne même à la température ordinaire une solution rouge violet.

Le *carbonate de soude* en solution étendue est sans action sur l'hémine.

Les *alcalis caustiques*, l'*ammoniaque*, dissolvent l'hémine sans la décomposer.

L'hémine chauffée à 200 degrés n'est pas altérée ; mais, si l'on élève davantage la température, l'hémine étant au contact de l'air, elle brûle et laisse du *peroxyde de fer* pur (8,7 pour 100).

COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE

	Hoppe-Seyler.	Cazeneuve.
	—	—
Carbone..................	64,30	64,18
Hydrogène...............	5,50	5,67
Azote.....................	9,20	9,03
Fer.......................	8,83	8,73

M. Hoppe-Seyler en déduit la formule :

$$\text{At...}\ C^{68}H^{70}Az^{8}Fe^{2}O^{10},$$

qui s'accorde fort bien avec l'analyse du chlorhydrate :

$$\text{At...}\ C^{68}H^{70}Az^{8}Fe^{2}O^{10}.2\,HCl.$$

Bromhydrate d'hématine. — Il se prépare comme le chlorhydrate ; il est en petits cristaux presque carrés, simulant des formes losangiques ou en cristaux plus ou moins arrondis.

L'iodhyrate a été aussi préparé par M. Cazeneuve.

VI

MATIÈRES COLLAGÈNES

Sous cette dénomination les substances suivantes seront étudiées :

- Gélatine ;
- Osséine ;
- Fibroïne ;
- Chondrine ;
- Tissus élastiques ;
- Épidermose ;
- Spongine ;
- Émydine ;
- Ichtidine ;
- Ichtuline ;
- Chinchioline ;
- Mucus ;
- Limacine ;
- Micoprotéine.

GÉLATINE.

La gélatine résulte de l'action de l'eau sur l'osséine.
Elle a la même composition élémentaire.
La gélatine se présente sous deux variétés : la colle forte et l'ichthyocolle.

Préparation de la colle forte. — On prépare la colle forte du commerce en chauffant avec de l'eau, en général surchauffée par pression dans un autoclave, des os, des cornes, des pieds de veau, des sabots et autres détritus analogues. On laisse refroidir la solution obtenue, elle se prend en une gelée que l'on coupe en plaques d'épaisseur variable et qu'on laisse dessécher complètement.

Pour obtenir la gélatine à l'état de pureté, on divise la gelée en petits fragments, on la met dans un sachet de linge que l'on plonge dans l'eau bouillante, et on renouvelle l'eau à chaque immersion. Il ne faut maintenir le contact que quelques instants : quand l'eau ne se colore plus, on met la gelée à dissoudre dans de l'eau portée à une douce température, et l'on filtre pour séparer les parties insolubles. Cette solution claire, mélangée à son volume d'alcool, laisse précipiter la gélatine à l'état de pureté.

On prépare souvent aussi la gélatine en mettant en digestion les os dans l'acide chlorhydrique étendu : l'osséine formée est traitée par l'eau bouillante.

Propriétés. — La gélatine sèche est incolore quand elle est pure ; plus généralement elle est jaunâtre ou jaune foncé, vitreuse, dure et cassante, bien qu'un peu élastique. Elle est inodore et insipide, l'air ne l'altère pas. Elle est insoluble dans l'alcool et l'éther et sans réaction sur les papiers réactifs.

La gélatine, au contact de l'eau froide, se gonfle, devient translucide, augmente d'environ 40 pour 100 de son poids et ne se dissout pas sensiblement ; mais dans cet état elle est très facilement soluble dans l'eau chaude. La solution aqueuse concentrée est précipitée par l'alcool, le précipité formé est blanc et aggloméré.

Lorsqu'on maintient longtemps en ébullition la solution de gélatine dans l'eau chaude, cette substance se modifie, et perd peu à peu la propriété de se prendre en gelée par refroidissement. Le liquide visqueux obtenu étant évaporé donne une masse poisseuse, lorsqu'il est ensuite abandonné à l'air. Lorsqu'il est sec, ce résidu est facile à réduire en poudre ; il est soluble dans l'eau, et l'alcool précipite de cette solution un coagulum qui ne donne pas de gelée avec l'eau, mais qui présente cependant la même composition que la gélatine.

L'analyse élémentaire de la gélatine a donné :

	Gay-Lussac et Thénard.	Mulder.		
	Colle de poisson.	Gélatine de corne de cerf.	Colle de poisson.	Gélatine modifiée par ébullition.
Carbone	47,9	49,4	50,1	49,0
Hydrogène	7,9	6,6	6,6	6,7
Azote	17,0	18,4	18,3	»
Soufre	»	»	»	»
Oxygène	»	»	»	»

	Van Goudoever.		Fremy.
	Colle de poisson.	Gélatine modifiée par ébullition.	Os de bœuf.
Carbone	49,3	48,9	50,0
Hydrogène	6,7	6,5	6,5
Azote	»	17,1	17,5
Soufre	»	»	»
Oxygène	»	»	»

La proportion de soufre, dans ces diverses matières, est la même que dans l'osséine.

Comme on peut le vérifier facilement en comparant les résultats consignés dans le tableau de la page 1610, la composition de la gélatine est identique avec celle de l'osséine : il ne s'agit donc que d'une transformation moléculaire dans la formation de la gélatine au moyen de l'osséine.

La colle forte mal purifiée renferme toujours une assez grande proportion de phosphate de chaux.

La gélatine, précipitée de sa solution par l'alcool, ne donne pas une proportion sensible de cendres.

Lorsqu'on abandonne à l'air de la gélatine humide, elle se purifie rapidement ; le liquide qui surnage devient d'abord acide, puis ammoniacal, et la putréfaction continue comme à l'ordinaire.

Les acides ne précipitent ni ne troublent les solutions de gélatine; le tannin les précipite.

Les alcalis aqueux ne troublent pas la solution de gélatine pure; lorsqu'on la maintient en ébullition avec la lessive de potasse concentrée, on obtient de la leucine, de la glycollamine, et d'autres produits non déterminés. Ces mêmes produits se forment lorsqu'on fait agir d'une façon ménagée l'hydrate de potasse sur la gélatine réduite en poudre.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid la gélatine en la décomposant; la solution étant étendue d'eau et portée à l'ébullition donne de la leucine, de la glycollamine, et d'autres produits d'hydratation non séparés.

Gerhardt, en faisant bouillir pendant quelques jours de la gélatine avec l'acide sulfurique étendu, a obtenu une substance sucrée, qui subit la fermentation alcoolique, c'est-à-dire se convertit, sous l'influence de la levure de bière, en alcool et gaz carbonique.

L'acide nitrique attaque la gélatine à chaud, il se produit de l'acide oxalique,

de l'acide saccharique, une substance grasse et une matière astringente (Berzelius).

L'alun ne précipite pas les solutions; mais si, dans les solutions additionnées d'alun, on ajoute un alcali, il se forme, avec l'alumine précipitée, une laque de gélatine.

Le sulfate ferrique se comporte d'une façon analogue.

Le ferrocyanure de potassium, l'acétate et le sous-acétate de plomb, ne précipitent point les solutions de gélatine.

Le bichlorure de mercure trouble les solutions de gélatine, surtout si ce sel est ajouté en excès.

Le nitrate d'argent, le chlorure d'or, ne précipitent pas les solutions de gélatine, mais ils subissent une réduction partielle.

Le bichlorure de platine les précipite.

Le sulfate de cuivre ne précipite pas la gélatine; la liqueur verte tourne au violet par addition de potasse (Mitscherlich).

La gélatine, avec de l'acide sulfurique étendu et du bioxyde de manganèse ou du bichromate de potasse, donne à la distillation les mêmes produits d'oxydation que les matières albuminoïdes en général, c'est-à-dire la série des acides gras depuis l'acide formique jusqu'à l'acide caproïque, de l'acide prussique, du valéronitrile, des hydrures d'acétyle, de butyle, de benzoïle, de l'acide benzoïque et une huile pesante dont l'odeur rappelle celle de l'essence de cannelle.

Lorsque dans une solution de gélatine on fait passer un courant de chlore, il se produit, au commencement, une pellicule blanche autour de chaque bulle de gaz, et toute la gélatine finit par précipiter à l'état de flocons ou de filaments flexibles, nacrés, gélatineux. Ce composé α est insipide, imputrescible, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, légèrement acide, soluble dans les alcalis.

Sec, ce corps est blanc et friable; exposé à l'air, il semble se dissocier en dégageant pendant quelques jours une odeur chlorée. Avec la gélatine maintenue à l'ébullition avec l'eau pendant plusieurs jours, on obtient, en se plaçant dans les conditions indiquées précédemment, un produit β analogue au produit α. L'analyse de ces produits indique :

	Mulder.		Van Goudeover.	
	α	α	β	β
Carbone	45,82	43,1	42,6	43,0
Hydrogène	5,85	5,6	5,8	5,6
Azote	15,59	»	»	»
Chlore	4,95	7,9	8,0	»
Oxygène	»	»	»	»

Le brome et l'iode ne se comportent pas d'une façon analogue avec les solutions de gélatine.

Le tanin précipite les solutions de gélatine, même les plus étendues. Une solution ne contenant qu'un cinq millième de son poids de gélatine donne encore un précipité. Ces précipités ont un aspect variable avec le degré de concentration des liqueurs dans lesquelles ils ont pris naissance. Lorsque les solutions de tanin et de gélatine sont concentrées, on obtient, par leur mélange,

des flocons caillebottés plus ou moins compacts ou une masse molle, élastique.

Ces précipités sont insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; les alcalis les dissolvent à chaud.

Séchés, ils sont durs, cassants, imputrescibles; 100 parties de gélatine donnent, en se combinant au tanin, 134 à 135,6 p. de cette combinaison (séchée à 130 degrés). Cependant la composition du produit paraît certainement varier avec les conditions mêmes de sa préparation.

La gélatine soumise à la distillation sèche donne une liqueur aqueuse, chargée de carbonate d'ammoniaque, et une huile brune et épaisse contenant divers sels ammoniacaux et divers alcalis appartenant à la classe des amines et des pyridines.

OSSÉINE.

On a désigné sous le nom d'*osséine* la substance contenue dans les tendons, les os, la corne de cerf, les cartilages, etc., etc., insoluble dans l'eau à froid, les acides étendus, l'alcool et l'éther, mais capable de se dissoudre peu à peu dans l'eau bouillante et de se prendre en gelée par refroidissement.

Le nom d'osséine a été proposé par Rodin et Verdeil.

Préparation. — On soumet des os à l'action de l'acide chlorhydrique au dixième, on laisse en contact quelque temps, puis on décante l'eau acide et on la remplace par de nouvelle eau contenant une moindre proportion d'acide chlorhydrique. On remplace de nouveau cette dernière au bout de quelque temps, et ainsi de suite.

Au bout de quelques jours, les os deviennent transparents et élastiques, et ne sont plus constitués que par l'osséine.

On lave ce produit à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent; enfin on l'épuise par l'alcool et par l'éther.

Propriétés. — L'osséine se transforme en *gélatine* par l'action prolongée de l'eau bouillante; cette transformation s'opère très rapidement si l'eau est acidulée.

La composition élémentaire de l'osséine est la même que celle de la gélatine.

M. Chevreul a montré que l'osséine des tendons se transforme en gélatine sans variation de poids; M. Fremy est arrivé aux mêmes conclusions avec l'osséine des os.

L'osséine humide, exposée à l'air, se putréfie très rapidement. Elle perd cette propriété par la combinaison avec certains oxydes et le tanin. C'est sur ces propriétés que sont basées les industries du *mégissier*, du *hongroyeur*, du *chamoiseur*, du *tanneur*.

COMPOSITION

L'analyse élémentaire de l'osséine de différentes origines a été faite par Scherer, Fremy, Verdeil et Schlieper.

	SCHERER			FREMY					VERDEIL	SCHLIEPER
	Colle de poisson	Tendons de pieds de veau	Sclérotique	Os de bœuf	Os de bœuf	Os de veau	Os de hibou	Os de carpe	Colle de poisson	Colle de poisson
Carbone........	49,6	50,3	50,5	49,2	50,4	49,9	49,1	49,8	»	»
Hydrogène......	6,9	7,2	7,1	7,8	6,5	7,3	6,8	7,1	»	»
Azote..........	10,8	18,3	18,7	17,9	16,9	17,2	»	»	»	»
Oxygène........	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Soufre.........	»	»	»	»	»	»	»	»	0,7	0,6

FIBROÏNE.

La fibroïne est une substance albuminoïde, voisine, par sa composition et ses propriétés, de la matière cornée; elle constitue la majeure partie de la soie et des fils de la Vierge.

C'est Mulder qui a, le premier, considéré ce produit comme distinct et l'a nommé *fibroïne*.

Préparation. — On obtient la fibroïne en épuisant la soie brute successivement par l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide acétique bouillants.

Ces dissolvants séparent la fibroïne de l'albumine, d'une matière gluante, d'un corps gras et d'une matière colorante.

Propriétés. — La fibroïne se présente sous l'aspect de filaments très blancs, doux au toucher et sans éclat.

La chaleur agit sur la fibroïne à peu près comme sur les matières cornées. La fibroïne brûle en répandant l'odeur de corne brûlée. Par distillation sèche, elle donne une grande quantité de carbonate d'ammoniaque, de l'eau, des huiles empyreumatiques, et laisse un abondant résidu de charbon poreux.

La potasse peu concentrée, à froid, n'agit pas sur la fibroïne ; elle la dissout aisément à l'ébullition.

La potasse concentrée peut dissoudre la fibroïne, même à froid. Les acides précipitent la fibroïne de cette solution, l'eau pure peut même la précipiter partiellement.

Chauffée avec l'hydrate de potasse solide, la fibroïne donne parmi ses produits de décomposition une grande proportion d'oxalate.

La fibroïne est insoluble dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins. Elle est soluble, à froid, dans l'acide sulfurique concentré, en produisant un liquide visqueux qui, étendu d'eau, est précipité par la potasse. Le précipité est soluble dans un excès de potasse.

L'acide chlorhydrique concentré dissout la fibroïne; cette solution brunit à chaud.

La fibroïne est soluble dans le chlorure de zinc.

La fibroïne sèche se combine directement au gaz acide chlorhydrique sec, dont elle absorbe 7,4 pour 100 de son poids.

L'acide phosphorique dissout la fibroïne.

L'acide nitrique concentré la dissout également; à chaud, elle est transformée en grande partie en acide oxalique.

COMPOSITION

La matière obtenue par Mulder donne une faible proportion de cendres renfermant de la chaux, de la magnésie, des oxydes de fer et de manganèse, de la soude, des acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique et phosphorique.

Déduction faite des cendres, elle a donné à l'analyse élémentaire :

	Mulder.
Carbone	48,53
Hydrogène	6,50
Azote	17,35
Soufre	?
Oxygène	»

CHONDRINE.

La chondrine est la matière albuminoïde extraite par l'eau bouillante des cartilages et de la cornée de l'œil.

Elle diffère de la gélatine par quelques propriétés et par la composition.

Préparation. — On réduit les cartilages costaux de l'homme ou du veau en morceaux très minces; on les fait bouillir avec de l'eau pendant environ quarante-huit heures, la liqueur filtrée est ensuite évaporée jusqu'à consistance gélatineuse, et le résidu est traité par l'éther bouillant en excès, pour lui enlever les matières grasses.

Propriétés. — La chondrine sèche se présente sous la forme d'une masse diaphane, dure et cornée; elle se ramollit dans l'eau et s'y prend en gelée, elle

est entièrement soluble dans l'eau bouillante. La solution ne présente ni odeur ni saveur.

Elle est précipitée par la plupart des sels métalliques et par les acides : en cela, elle se distingue de la gélatine qui n'est pas précipitée dans ces conditions.

Lorsqu'on la maintient longtemps à l'ébullition, elle finit par donner une substance, soluble dans l'eau froide, douée des propriétés de la chondrine.

L'action de la chaleur sur la chondrine est la même que sur la gélatine.

Les alcalis dissolvent facilement la chondrine; à l'ébullition, ils en dégagent de l'ammoniaque.

La potasse en fusion donne beaucoup d'acide oxalique et un peu d'un autre acide volatil : il ne se produit pas de tyrosine dans cette réaction et peu de leucine (Hoppe).

La plupart des acides minéraux et organiques précipitent la solution de chondrine. Le précipité produit par les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique, phosphoreux, chlorique et iodique se dissout aisément dans un excès de l'acide précipitant.

Le précipité produit par les acides sulfureux, pyrophosphorique, fluorhydrique, carbonique, arsénique, acétique, tartrique, oxalique, citrique, lactique, succinique, etc., ne se redissout pas dans ces derniers acides.

L'acide sulfurique concentré dissout la chondrine en produisant une liqueur sirupeuse; étendue d'eau et maintenue à l'ébullition, celle-ci donne de la leucine sans sucre de gélatine.

L'acide nitrique agit comme sur les autres albuminoïdes.

L'acide sulfureux décompose lentement la chondrine.

Le sulfate d'alumine, l'alun, l'acétate de plomb, le sous-acétate de plomb, le sulfate de cuivre, le sulfate ferreux et le sulfate ferrique, le perchlorure de fer, les nitrates mercureux et mercurique précipitent abondamment les solutions de chondrine.

Les précipités produits par l'acide acétique, le sulfate d'alumine, l'alun, se redissolvent entièrement par addition d'un excès d'acétate de soude, d'acétate de potasse ou de chlorure de sodium.

Le précipité produit par le sulfate ferrique se redissout à chaud.

Le ferrocyanure de potassium ne précipite pas la chondrine.

Le bichlorure de mercure ne précipite pas les solutions de chondrine; le léger trouble qu'on obtient généralement dans ces solutions doit être attribué à la présence d'une petite proportion de gélatine.

Un courant de chlore produit, dans une solution de chondrine, un précipité blanc qui reste en suspension dans le liquide. Lavé et séché à l'air, ce produit durcit et prend une teinte verte; l'analyse élémentaire de ce précipité a donné :

	Schrœder.
Carbone	45,48
Hydrogène	6,09
Azote	13,71
Chlore	7,21
Oxygène	27,51

L'infusion de noix de galle précipite abondamment les solutions de chondrine.

COMPOSITION

L'analyse élémentaire de la chondrine a donné les résultats suivants :

	Scherer.		Verdeil.	Mulder.	Schrœder.
	Cartilages de veau.	Cornée.	Cartilages d'homme.	Cartilages d'homme.	Cartilages de vache.
Carbone	50,5	49,6	»	49,3	49,3
Hydrogène	7,0	7,1	»	6,6	6,6
Azote	14,9	14,4	»	14,4	»
Soufre	»	»	0,7	0,4	»
Oxygène	»	»	»	»	»

Les nombres précédents sont, comme on le voit, sensiblement les mêmes que ceux fournis par l'analyse élémentaire de la gélatine.

TISSU ÉLASTIQUE.

Origine et préparation. — La matière protéique qui constitue la plus grande partie du tissu élastique du ligament cervical des mammifères, les ligaments jaunes de la colonne vertébrale, les cordes vocales, la tunique réticulée des artères, est une substance particulière différente de l'osséine.

La matière protéique du tissu élastique est de couleur jaune. Elle est purifiée par ébullition avec l'eau, l'acide acétique très étendu et l'éther.

Propriétés. — La substance du tissu élastique est insoluble à froid, dans ous les dissolvants.

Elle est insoluble dans l'eau, même à l'ébullition.

Par digestion prolongée dans l'eau surchauffée à 160 degrés dans un autoclave, elle donne une dissolution brunâtre qui ne se prend pas en gelée par refroidissement.

Mise en contact, pendant plusieurs jours, avec une lessive concentrée de potasse caustique, elle s'y gonfle et forme une gelée.

La substance du tissu élastique se dissout assez facilement dans l'acide chlorhydrique dilué.

L'acide acétique concentré et bouillant la dissout avec lenteur.

L'acide nitrique donne les mêmes produits de transformation qu'avec les albuminoïdes en général.

L'acide sulfurique, même d'une concentration moyenne, la dissout en produisant une liqueur foncée contenant de la leucine sans sucre de gélatine.

La matière protéique du tissu élastique, purifiée, comme il a été dit, par

ébullition avec l'eau, l'acide acétique très étendu et l'éther, a pour composition centésimale, d'après Mulder :

Carbone..................	55,65
Hydrogène.................	7,41
Azote.....................	17,74
Soufre....................	»
Oxygène...................	»

SUBSTANCE CORNÉE OU EPIDERMOSE.

L'épiderme, les poils, les plumes, les ongles, la corne et autres tissus analogues de l'organisme sont, en grande partie, formés d'une matière albuminoïde, renfermant une moins grande proportion de carbone et une plus grande proportion d'azote et de soufre que les albuminoïdes proprement dits.

On obtient la substance cornée assez impure, en soumettant les matières citées précédemment, bien pulvérisées, à un lessivage prolongé par l'eau d'abord, puis par l'alcool et l'éther à la température d'ébullition de ces dissolvants. Le résidu constitue la matière cornée privée de la plus grande partie de ses impuretés. Cette substance n'est pas homogène ; elle est formée de tissus superposés de nature différente.

Plusieurs chimistes ont fait l'analyse élémentaire de la substance cornée, entre autres MM. Fremy, Scherer, Mulder ; bien que leurs résultats ne soient pas très concordants, on peut en conclure que les matières cornées de différentes origines ont sensiblement la même composition.

	SCHERER								
	Épiderme de la plante du pied	Poils de barbe	Cheveux	Corne de buffle	Ongles	Laine	Tuyaux de plumes	Barbes de plumes	Membrane tapissant l'intérieur de l'œuf
Carbone........	51,0	50,0	49,9	51,3	50,4	50,0	51,7	51,8	50,0
Hydrogène......	6,8	6,7	6,6	6,7	6,8	7,0	7,2	7,1	6,6
Azote..........	17,2	17,9	17,9	17,2	16,9	17,7	17,9	17,6	16,8
Soufre.........	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Oxygène........	»	»	»	»	»	»	»	»	»

	SCHLOSBERGER et VIDAER		MULDER					KEMP	FREMY		
	Cheveux	Corne de bœuf	Poils blancs de vache	Sabots de vache	Sabots de cheval	Corne de vache	Ongles	Épithélium de la vésicule biliaire	Sabots de renne	Fanons de baleine	Écaille de tortue de mer
Carbone.....	49,9	51,6	50,5	50,4	50,4	50,0	50,3	51,9	49,3	50,8	53,6
Hydrogène...	6,4	6,8	6,8	6,8	7,0	6,8	6,9	8,0	6,2	7,4	7,3
Azote.......	17,1	16,6	16,8	16,8	16,7	16,5	17,3	14,8	17,4	16,5	16,4
Soufre......	»	5,0	5,4	3,4	3,0	3,4	3,2	»	»	»	2,0
Oxygène.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

On voit donc que les matières cornées renferment notablement plus de soufre que les albuminoïdes.

Elles contiennent, en général, une proportion de cendres qui ne dépasse pas 1 pour 100.

Propriétés. — La substance cornée fond par l'action de la chaleur, et brûle avec une flamme lumineuse en répandant une odeur *sui generis*.

Soumise à l'action de l'eau sous pression, elle se dissout peu à peu en donnant un extrait qui se coagule par refroidissement; il se forme, dans cette action, de la *gélatine*.

L'ammoniaque attaque à peine la substance cornée, même à chaud.

La potasse caustique la dissout facilement; à chaud, elle dégage de l'ammoniaque. Les acides reprécipitent de cette solution un corps blanc privé de soufre, et dégagent de l'hydrogène sulfuré.

La matière cornée fondue avec l'hydrate de potasse se transforme en acides acétique, butyrique et valérianique; en leucine et en tyrosine, etc.

L'acide chlorhydrique fumant donne, avec la matière cornée, une coloration bleu violacé comme avec tous les albuminoïdes; elle se dissout peu à peu dans cet acide à l'ébullition.

D'après V. Laer, les cheveux finissent par se dissoudre dans l'acide chlorhydrique au bout de quelques semaines de contact.

L'acide sulfurique concentré gonfle la matière cornée, surtout à chaud, et la dissout au bout d'un certain temps. Cette solution, étendue d'eau, se trouble; elle précipite encore par le ferrocyanure de potassium; si on la porte quelque temps à l'ébullition, il se produit de la tyrosine, de la leucine et de l'ammoniaque.

L'acide nitrique colore la matière cornée en jaune clair. La coloration, à chaud, s'accentue, devient plus foncée; par addition d'ammoniaque, elle prend la nuance orangée. D'après Laer, il se produit, dans cette réaction, de l'acide xanthoprotéique, de l'acide saccharique et même de l'acide oxalique.

La matière cornée se gonfle sans se dissoudre dans l'acide acétique. Lorsqu'on fait passer du chlore dans de l'eau contenant de la matière cornée préparée avec les cheveux, elle ne change pas d'apparence; mais, après la

dessiccation, elle est rude au toucher et se dissout entièrement dans l'ammoniaque avec dégagement d'azote.

Le bichlorure de mercure n'agit pas sur la substance cornée, même à chaud. Le nitrate d'argent colore la matière cornée en noir ou en pourpre. Le protonitrate de mercure la colore en gris; le bichlorure de platine en jaune.

SPONGINE.

La matière organique des éponges, la spongine, présente la plupart des caractères propres à la fibrine.

Pour préparer la spongine, on coupe les éponges en petits morceaux aussi fins que possible, puis on les épuise plusieurs fois par l'acide chlorhydrique dilué, l'alcool et l'éther, en ayant soin, après chaque épuisement, de presser la masse pour en faire sortir le liquide dont les pores de la matière sont gorgés. La substance ainsi obtenue, séchée à 100 degrés, renferme :

	Crookewit.	Posselt.
	—	—
Carbone	48,51	48,60
Hydrogène	6,31	6,29
Azote	16,15	16,15
Soufre	0,50	»
Phosphore	1,90	»
Iode	1,08	»
Oxygène	»	»
Cendres	»	3,59

Le phosphore et l'iode ne font point partie intégrante de la molécule.

Les éponges donnent, en moyenne, 3,50 pour 100 de cendres composées de silice, de sulfate, de carbonate, de phosphate de chaux et d'iodure de potassium; maintenues au contact de l'acide sulfurique concentré, elles ne forment pas de combinaison, mais elles perdent de leur élasticité.

L'acide nitrique les dissout en portion, la partie non dissoute est une matière gluante, molle, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque en jaune et dans la potasse en rouge.

Les éponges se dissolvent complètement à l'ébullition dans l'acide chlorhydrique. Le liquide prend une coloration brune.

L'ammoniaque n'agit aucunement sur les éponges.

Les éponges se dissolvent dans l'hydrate de baryte, à l'ébullition; la solution alcaline, neutralisée par l'acide acétique, donne une substance gélatineuse soluble dans un excès d'acide acétique. M. Zalacostas a montré que la spongine donne, sous l'influence de la baryte et en vase clos, les mêmes produits de dédoublement que les autres matières protéiques.

ÉMYDINE.

Cette substance protéique a été extraite de l'œuf de la tortue par MM. Frémy et Valenciennes.

Extraction. — Pour extraire l'émydine de l'œuf de la tortue, on en divise le contenu dans une grande quantité d'eau, on lave parfaitement par décantation, puis ensuite avec de l'alcool, enfin avec de l'éther. Le résidu constitue l'émydine.

Propriétés physiques. — L'émydine ainsi préparée se présente sous la forme de grains blancs, sphériques, formés par la superposition de plusieurs couches renfermant quelquefois des groupes de cristaux. La forme des grains est assez variable, plus ou moins régulière ou ovale. Ils sont biréfringents (Radlofer).

Propriétés chimiques. — L'émydine est très soluble dans la solution de potasse même étendue.

Elle est insoluble dans l'acide acétique; mais les grains se gonflent beaucoup.

Ces deux réactions distinguent l'émydine de l'ichthine.

Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, en donnant une coloration violette.

A l'incinération, l'émydine donne un résidu dont le poids n'est pas supérieur à un centième du poids d'émydine incinérée.

Composition centésimale :

Carbone....................	49,4
Hydrogène..................	7,4
Azote......................	15,6
Potasse... } Oxygène... }	27,6

ICHTHINE.

Cette substance, décrite par MM. Frémy et Valenciennes, se trouve dans le vitellus de l'œuf des poissons cartilagineux et peut-être aussi chez les batraciens.

Préparation. — Le procédé le plus commode pour obtenir cette substance protéique est de prendre des œufs de raie. On délaie le jaune dans une grande quantité d'eau distillée; il se dépose au fond du vase des grains très denses, incolores; on les lave à grande eau pour enlever l'albumine et les sels. On les débarrasse ensuite de la matière grasse qu'ils contiennent par des lavages à l'alcool pur et à l'éther.

Propriétés. — L'ichthine se présente en grains transparents, insolubles dans les dissolvants neutres (eau, éther, alcool), solubles dans l'acide chlorhydrique concentré, sans coloration violette suivant certains auteurs, avec une belle coloration violette suivant d'autres chimistes.

L'ichthine est soluble dans tous les acides minéraux et dans l'acide acétique, soluble également dans les alcalis, sauf dans l'ammoniaque. Elle ne laisse pas de cendre à l'incinération.

On a donné l'analyse élémentaire de ce corps. Il renferme :

Carbone..............	50,20	à	51,00
Hydrogène............	6,70	à	7,80
Azote.................	14,70	à	14,40
Phosphore.............	0,00	à	1,90

ICHTHULINE.

L'ichthuline accompagne l'ichthidine dans les œufs des poissons cyprinoïdes; on la rencontre principalement dans les œufs de saumon. Elle présente beaucoup d'analogie avec l'ichthidine.

Préparation. — On précipite par l'eau le liquide albumineux contenu dans les œufs de saumon; l'ichthuline, précipitable par l'eau, se trouve isolée de l'ichthidine et des sels minéraux qui l'accompagnent. Il faut avoir soin pour obtenir l'ichthuline d'opérer sur des œufs encore peu développés; car au dernier moment l'ichthuline a disparu et est remplacée par de l'albumine.

Propriétés. — L'ichthuline est une masse visqueuse ayant beaucoup d'analogie avec le gluten.

Gorup-Besanez admet que l'ichthuline est soluble dans l'eau, mais qu'au bout de quelque temps il se forme une sorte d'hydrate visqueux, insoluble.

D'autres auteurs croient qu'elle est insoluble dans ce dissolvant.

L'alcool et l'éther transforment l'ichthuline visqueuse en ichthuline pulvérulente.

Elle est soluble dans l'acide acétique et dans l'acide phosphorique.

L'acide chlorhydrique concentrée la dissout également sans coloration violette.

Composition centésimale :

	I.	II
Carbone...............	52,5	53,3
Hydrogène.............	8,0	8,3
Azote..................	15,2	15,2
Soufre.................	1,0	1,0
Phosphore.............	0,6	0,0

Il est probable que cette substance n'est pas définie.

ICHTHIDINE.

Cet albuminoïde, mal défini, se trouve dans les œufs non fécondés des poissons osseux, surtout dans les œufs des cyprinoïdes.

L'ichthidine se présente sous forme de tables transparentes, biréfringentes, carrées ou rectangulaires; elle est soluble dans l'eau; cette solution aqueuse, portée à l'ébullition, laisse déposer l'ichthidine; l'addition d'alcool et d'éther précipite également l'ichthidine de sa solution.

L'acide chlorhydrique la dissout sans coloration.

Le réactif de Millon la colore en rouge, l'acide nitrique en jaune.

Elle est soluble dans l'ammoniaque; les alcalis caustiques, les acides sulfurique et acétique ne la dissolvent point.

Certains auteurs prétendent qu'elle est soluble dans l'acide acétique.

On peut faire cristalliser plusieurs fois l'ichthidine sans l'altérer.

L'iode la colore en brun et donne une combinaison entièrement soluble.

MUCUS.

Le mucus est un liquide physiologique sécrété par les membranes muqueuses.

C'est le produit de desquamation de ces membranes. Il est aussi nommé *mucine*.

Ce liquide desséché, constitue une masse blanche, compacte, dure, se pulvérisant facilement.

Chauffé à feu nu, il se décompose en dégageant beaucoup de carbonate d'ammoniaque.

Le mucus se gonfle dans l'eau sans s'y dissoudre d'une façon sensible; il donne alors une masse molle, gluante, facilement putréfiable.

Ces propriétés sont propres à tous les mucus de l'économie, mais ils diffèrent souvent entre eux par d'autres propriétés, car les mucus ne son point des principes définis.

Le *mucus du nez* se dissout aisément dans les acides.

Le *mucus de la vésicule biliaire* se sépare sous forme d'une gelée quand on mélange de l'alcool avec la bile fraîche. Cette gelée lavée à l'alcool et à l'éther laisse le mucus considéré comme pur.

Humide, le mucus de la bile est verdâtre; sec, il est de couleur plus foncée. Il se gonfle de nouveau dans l'eau en formant une gelée, mais cette propriété disparaît lorsqu'on le traite par l'alcool absolu.

Il est insoluble dans les acides, se dissout facilement dans les alcalis et est reprécipité de ces solutions par neutralisation au moyen des acides.

Chauffé avec l'eau, à 210 degrés en tubes scellés, il s'y dissout.

L'analyse élémentaire a donné, déduction faite de 10 pour 100 de cendres :

	Kemp.	
Carbone	51,9	51,8
Hydrogène	8,0	7,6
Azote	14.3	14,5
Soufre	»	»
Oxygène	»	»

L'acide picrique précipite le mucus en jaune clair.

L'acide acétique précipite également le mucus ; c'est le meilleur réactif pour le deceler même en présence de l'albumine. Un excès d'acide acétique ne redissout pas le mucus.

Par ébullition prolongée avec l'eau il acquiert la propriété de se dissoudre dans l'alcool. Cette solution est précipitée par le chlore, les acides et beaucoup de sels métalliques.

M. Scherer a décrit un mucus spécial ne paraissant pas contenir de soufre, qu'il a retiré d'une tumeur formée entre la trachée-artère et l'œsophage.

Ce mucus était soluble dans l'eau, sa solution était précipitée par l'alcool et les acides ; elle ne l'était point par l'infusion de noix de galle, le sublimé et le ferrocyanure de potassium.

L'analyse élémentaire, déduction faite de 4,1 pour 100 de cendres, a donné :

	Scherer.	
Carbone	52.41	52,01
Hydrogène	6,97	6,93
Azote	12,82	12,82
Oxygène	»	»

MUCINE.

La mucine végétale a été décrite pour la première fois par Th. de Saussure, qui l'a retirée du gluten brut.

Pour la préparer, on fait bouillir avec l'alcool le gluten récemment extrait de la farine de blé ; on mélange la liqueur alcoolique avec son volume d'eau ; on chauffe au bain-marie jusqu'à expulsion complète de l'alcool. Le corps désigné sous le nom de mucine reste dans la partie aqueuse.

Par évaporation on a une mucine transparente, qui se dissout dans les alcalis et présente les propriétés des albuminoïdes végétaux.

Elle forme 1 pour 100 du gluten sec (Th. de Saussure, 1835).

COLLOÏDINE.

La colloïdine a été décrite par MM. Gautier, Cazeneuve et Daremberg ; elle constitue la partie fondamentale des dégénérescences de tissus dites *dégénérescences colloïdes*.

La matière décrite a été retirée d'un énorme kyste de l'ovaire; pour la préparer, on dissout le produit brut dans l'eau et on précipite par l'alcool. Les flocons déposés sont séparés.

Propriétés. — La colloïdine est très soluble dans l'eau; elle ne précipite de ses dissolutions par aucun des réactifs généraux des albuminoïdes, sauf par l'alcool et le tanin.

L'analyse élémentaire a donné pour la formule de cette substance $C^9H^{15}AzO^6$, qui ne diffère de la tyrosine que par H^2O et O en plus.

Elle se colore en rose par le réactif de Millon; comme la tyrosine, elle n'est précipitée par aucune solution métallique.

Cette substance doit être mise dans un groupe à part et non comparée aux substances gélatineuses; (*Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 51).

PARALBUMINE.

La paralbumine a été décrite p. 1532.

LIMACINE.

La limacine a été décrite par Braconnot, qui l'a obtenue en faisant bouillir pendant longtemps les limaces dans l'eau pure.

Par évaporation de la liqueur mucilagineuse on a un extrait qui, desséché et traité par de petites quantités d'eau froide, abandonne une matière extractive. Le résidu est constitué par la limacine souillée par une assez grande proportion de mucus.

Pour éliminer ce dernier, on chauffe le résidu avec de l'eau et on jette le tout sur un filtre maintenu à la température de l'ébullition. La liqueur, qui filtre lentement d'ailleurs, laisse par refroidissement déposer la limacine.

Propriétés. — La limacine, desséchée, est blanche, friable; elle est un peu soluble dans l'eau, surtout lorsqu'elle est hydratée.

Elle est soluble dans l'eau bouillante; cette solution se trouble par refroidissement et abandonne en flocons caillebottés la plus grande partie de la limacine dissoute.

La limacine est soluble dans l'alcool bouillant.

Abandonnée à elle-même lorsqu'elle est humide, elle se putréfie comme toutes les substances albuminoïdes.

Les alcalis la dissolvent aisément; mais elle est précipitée de ces dissolutions par les acides, dont un excès redissout le précipité.

L'acide chlorhydrique concentré dissout la limacine sans coloration bleue; si on chasse la majeure partie de l'acide par évaporation, elle reprend ses propriétés.

Le tannin, le bichlorure de mercure, l'acétate de plomb, le sulfate ferrique, l'acétate de cuivre, précipitent la limacine de ses solutions.

L'action de la chaleur sur la limacine ne présente rien de particulier.

Les cendres de la limacine, qui n'existent qu'en très faible proportion, sont en majeure partie formées de carbonate de chaux.

MYCOPROTÉINE.

Origine. — La matière organique qui forme la partie principale des *bactéries* est une substance albuminoïde spéciale, isolée par Nencki et Schäffer et nommée par eux *mycoprotéine*.

Cette matière protéique est voisine de celle qui constitue la levure de bière.

Composition des bactéries. — Si l'on détermine la composition moyenne des bactéries elles-mêmes, on trouve :

	Bactéries de la gélatine.	Bactéries du mucate d'ammoniaque.	Levure.
Carbone	53,47	52,13	52,30
Hydrogène	7,52	7,54	7,59
Azote	14,71	14,81	14,73

L'analyse de la substance qui forme les bactéries de la putréfaction, substance considérée comme appartenant à une seule espèce, a donné les résultats suivants :

	Zoogléés.	Zooglées.	Bactéries adultes.
Albumine	85,76	87,46	84,20
Matière grasse	7,89	6,41	6,04
Cendres	4,20	3,04	4,72
Cellulose et autres matières organiques	2,15	3,09	5,04

Ces matières albuminoïdes étaient formées, dans la proportion de 90 pour 100, d'une substance qu'on peut enlever aux bactéries au moyen de la potasse à 1/2 pour 100. C'est la mycoprotéine.

Composition de la mycoprotéine. — L'analyse élémentaire de la mycoprotéine a donné :

Carbone	52,32
Hydrogène	7,55
Azote	14,75
Oxygène	25,38

Propriétés. — La mycoprotéine ne contient ni soufre, ni phosphore.

Elle est très soluble dans l'eau, les acides, les âlcalis; sa solution aqueuse est légèrement acide. Le sel marin précipite ses solutions.

Séchée à 110 degrés, la mycoprotéine devient incomplètement soluble dans l'eau.

Les sels neutres la séparent de ses solutions.

Le ferrocyanure de potassium, le tannin, l'acide picrique, le chlorure mercurique la précipitent abondamment.

L'acide azotique ne donne qu'un faible trouble sans produire d'acide xanthoprotéique.

Le réactif de Millon la colore en rouge, le sulfate de cuivre et la soude la colorent en violet.

La solution potassique dévie à gauche le plan de polarisation (*Journ. für prakt. Chem* (2), t. XX, p. 76). $[\alpha]j = -79°$.

Les spores de la bactérie charbonneuse ne contiennent pas de mycoprotéine, mais une substance nommée *anthracoprotéine*. Cette anthracoprotéine est soluble dans les alcalis, l'acide acétique et les acides minéraux étendus (Nencki).

BIBLIOGRAPHIE[1]

GÉNÉRALITÉS SUR LES AMIDES

AHRENS. — Remplacement de l'amidogène par C^2Az. *Ber.*, XX, 2952; *Bull. Chim.*, XLIX, 509.
ANDRÉ. — Combinaison des amides et des chlorures métalliques. *Compt. rend.*, XCV, 646.
AUGER. — Chlorures acides des acides bibasiques et AzH^3. *Bull. chim.*, XLIX, 346.
BAYER et JÆGER. — Diazoïques. *Ber.* (1875), 148 et 893.
BALARD. — Acides amidés ou amides acides *Ann. chim. et phys.* [3], IV, 93.
BAMBERGER. — Nitriles aromatiques. *Ber.*, XX, 1702 ; *Bull. chim.*, XLVIII, 542.
BAUBIGNY. — Transformation des amides en amines. *Compt. rend.*, XCV, 646.
BAUER. — Point d'ébullition des nitriles. *Ann.*, CCXXI, 163 et *Bull. chim.*, XLVI, 357.
BELSTEIN (F.). — Amides, composés amidés. *Handbuch der organ. Chemie.*
BERNTHSEN et BINDER. — Composés imidés, formation. *Ber.*, XVI, 1802; *Bull. chim.*, XLII, 57.
BERTHELOT. — Formation thermique des amides. *Essai de mécanique chimique*, II, 51, 54.
BERTHELOT et ANDRÉ. — Décomposition des amides par l'eau et les acides étendus. *Bull. chim.*, XLVII, 840.
BERTHELOT et JUNGFLEISCH. — Albuminoïdes. *Traité de chim. organ.*
— Généralité sur la série du cyanogène. *Traité de chim. organ.*
— Composés organiques dérivés des combinaisons fondamentales de l'azote. *Traité de chim. organ.*
BLAREZ (C.). — Imides. *Thèse d'agrég. de la Faculté de médecine de Paris*, 1883.
BUCHNER et CURTIUS. — Azoïques. *Ber.*, XIX, 850; *Bull. chim.*, XLVII, 652.
CAHOURS. — Amides aromatiques. *Ann. de chim. et phys.* [3], LIII, 322.
CANCERONI et SPICA. — Action du chlorure de zinc sur les amides de la série grasse. *Gaz. chim.*, XIV, 448; *Bull. chim.*, XLIV, 274.
CARO et SCHRAUBE. *Ber.* (1877), 2230.
CHANCEL. — Amides aromatiques. *Compt. rend. des trav. de chim.* (1845), 185.
CURTIUS. — Éther diazoïque. *Ber.*, XVII, 953, 959; *Bull. chim.*, XLIV, 56, 58.
DUMAS. — Oxamide. *Ann. de chim. et de phys.* [2]. LIV, 240.
— Identité des nitriles et des cyanures acooliques. *Compt. rend.*, XXV, 383, 442, 473, 657.
FISCHER (E.). — Oxydation des hydrazines. *Ber.* (1877), 1336.
— Bisulfites et diazoïques. *Bull. chim.*, XXIV, 564.
— Relations entre les diazoïques et les hydrazines. *Ber.* (1877), 1336.
FISCHER (O.). — Action de l'acide azoteux sur les amides aromatiques. *Ber.*, X, 959; *Ann.* CXXIX, 165.
FRANCHIMONT. — *Rec. des trav. des Pays-Bas*, IV, 195; *Bull. chim.*, XLVIII, 273.
— Action de l'acide azotique sur les amides. *Rec. des trav. des Pays-Bas*, II, 329; III, 216, 417, 422; *Bull. chim.*, XLIV, 457.
FRANKLAND. — Action des radicaux sur les nitriles. *Jour. Chem. Soc.*, XXXVII, 560, 740; *Bull. chim.*, XXXVII, 160.
GASIOROWSKI et MERZ. — Préparation des nitriles avec les formylamides aromatiques. *Ber.*, XVIII, 1001 ; *Bull. chim.*. XLX, 921.
GAUTIER. — Acide cyanhydrique et aldéhydes. *Ann. de chim. et phys.* [3], XLIII, 237; *idem.*, [4], XVII, 148, 155; *Bull. chim.* [2], VIII, 277.

(1) ABRÉVIATIONS : *Bull. chim.* : Bulletin de la Société chimique de Paris.
Ber. : Berichte der deut. Chem. Gesellschaft.
Ann. : Annalen der Chemie und Pharmacie.
J. f. p. Chem. : Journal für prakt. Chemie.
Ann. Pogg. : Annales de physique de Poggendorff.
Compt. rend. : Compte rendu de l'Académie des sciences.

GENVRESSE. — Chlorure d'aluminium et nitriles. *Bull. chim.*, XLIX, 341.
GERHARDT. — Amides. *Ann. de chim. et phys.* [3], LIII, 302.
— Action du perchlorure de phosphore sur les amides. *Ann. de chim. et phys.* [3], LIII, 302.
— Azotures. *Traité de chim. organ.*
GERHARDT et CHIOZZA. — Amides. *Ann. de chim. et phys.* [3], XLVI, 135.
GERHARDT et LAURENT. — Imides. *Compt. rend.* (1850), 116.
GERHARDT KRUSS. — Nitriles. *Ber.*, XVII, 1766; *Bull. chim.*, XLIV, 209.
GERLAND. — Amides aromatiques. *Ann.*, LXXXVI, 143; XCI, 185.
GIRARD et PABST. — Préparation du chlorure de nitrosyle. Utilisation pour préparer les azoïques. *Bull. chim.*, XXX, 533.
GRIESS (P.). — Diazoïques. *Bull. chim.*, XXVIII, 202.
— Acides oxyazoïques. *Ber.* (1874), 1609.
— Triazoïques. *Ber.*, XX, 1528; *Bull. chim.*, XLVIII, 411.
— Azoïques (prod. d'addition). *Ann.*, CXXXVII, 39.
— Diazoamidés. *Ann.*, CIX, 286.
GREGORY. — Benzimide. *Compt. rend.* (1845), 307.
GRIMAUX. — Nitriles oxygénés. *Bull. chim.*, XIII, 27.
HENKE. — Perchlorure de phosphore sur les amides. *Ann.*, CVI, 272.
HENRY. — Propriétés des nitriles. *Compt. rend.*, C, 1075; *Bull. chim.*, XLIV, 455, 1502.
— *Compt. rend.*, CII, 767; *Bull. chim.*, XLVI, 62.
HOFMANN. — Amides sulfurés. *Ber.*, XI, 338, 503.
— Amides transformés en amines. *Ber.*, XV, 762, 775; *Bull. chim.*. XXXVIII, 281.
— Action du brome en solution alcaline sur les amides. *Ber.* XVII, 1406; XVIII, 2734; *Bull. chim.*, XLIV, 251; XLVII, 259.
— Formation de diazoïques. *Ann.*, CXV, 249.
HUBNER. — Transformation des amides en bases. *Ber.*, X, 2165; *Bull. chim.*, XXX, 545.
JAPP et TRÉSIDDER. — Action des nitriles sur le benzyle. *Ber.*, XVI, 2652; *Bull. chim.*, XLII, 475.
KOCK. — Formation d'amides d'hydrocarbure nitrés. *Ber.*, XX, 1567; *Bull. chim.* XLVIII, 542.
KÖHLER. — Alcalimides. *Ann.* LVIII.
KÖNIGS. — Acide sulfureux et azoïques. *Ber.* (1877), 1531.
KRAPFFT et STAUFFER. — Préparation de nitriles gras à poids moléculaire élevé. *Ber.*, XV, 4728; *Bull. chim.*, XXXVIII, 399.
LANDSBERG (Max.). — Imides (constitution). *Ann.*, CCXVI, 172, 213; *Bull. chim.*, XXXIX, 651.
LAURENT. — Sur les imides. Benzimide. *Ann. de chim. et de phys.* (1835), LIX, 397; *Rev. scien.*, X, 120; *Compt. rend.* (1844), XIX, 1096.
LELLMANN et REMY. — Sur la réaction de Sandmeyer. *Ber.*, XIX, 810; *Bull. chim.*, XLVII, 261.
LÉO (H.). Amidines. *Ber.*, X, 2133; *Bull. chim.*, XXX, 546.
LEWY. — Amides transformés en isoïndols. *Ber.*, XX, 2576; *Bull. chim.*, XLIX, 283.
LIMPRICHT. — Oxyazoïques. *Ber.* (1878), 40.
— Action de l'acide azoteux. *Ann.*, CCXXI, 203, 215.
MELDOLA et STREATFIELD. — Constitution des diazoamidés. *Ber.*, XIX, 3239, 3254; *Bull. chim.*, XLVIII, 182.
MENDELJEFF. — Imides. Constitution du succinimide. *Zeits. für Chem.* nouv. sér., IV, 658.
MENSCHING. — Formation d'amides dérivant d'acides nitrés. *Ber.*, XIII, 462; *Bull. chim.*, XXXV, 258.
MENSCHOUTKINE. — Décomposition des amides par l'eau. *Ber.*, XV. 2052.
MERZ. — Formation de nitriles. *Ber.*, XVI, 512; *Bull. chim.*, XL, 327.
MEYER (V.). — Constitution des diazoamidés. *Ber.*, XIV, 2447.
MOISSAN (H.). — Série cyanogène *Thèse d'agr. de l'Ec. de pharm. de Paris* (1882).
NIETZKI. — Amidoazoïques. *Ber.* (1877), 664.
NÖLTING. — Axylines. *Ber.*, XVIII, 1143; *Bull. chim.*, XLVI, 45.
NÖLTING et BINDER. — Tautomérie des azoïques. *Bull. chim.*, XLIX, 74.
NÖLTING et WEINTGARTNER. — Action de la chaleur sur les alcalamides aromatiques. *Ber.*, XVIII, 1340; *Ann.*, CXLV, 811.
PASSAVANT. — Formation de nitriles complexes. *Ann.*, CC, 120; *Bull. chim.*, XXXIV, 644.
PETRIEW. — Oxyazoïques nitrés. *Ber.* (1873), 557.
PINNER. — Nitriles transformés en imides. *Ber.*, XVI, 352; *Bull. chim.*, XL, 208.
— *Ber.*, XVI, 1643; *Bull. chim.*, XLII, 16.
QUESNEVILLE. — Azoïques. *Monit. scient.*

Radzizewski. — Action de l'eau oxygénée sur les nitriles. *Ber.*, XVIII, 355; *Bull. chim.*, XLV, 566.
Sandmeyer. — Action des chlorures diazoïques sur les sels cuivreux. Réaction de Trautgott Sandmeyer. *Ber.*, XVII, 1633 ; *Bull. chim.*, XLIV, 627.
Schulze. — Préparation des amides. *J. f. p. Chem.*, [2], XXVII, 512; *Bull. chim.*, XLI, 31.
Schutzenberger. — Sur les matières albuminoïdes. *Bull. chim.* (1886), I.
— Sur l'obtention des leuceïnes artificielles. *Bull. chim.* (1886), II, 690.
Socoloff et Strecker. — Action de l'acide azoteux sur les amides. *Ann.*, LXXX, 17.
Sorokine. — Anilides des glucoses. *Ber.*, XIX, 513.
Steiner. — Action du chlore sur les amides. *Ber.*, XV, 1606.
Strecker et Römer. *Bull. chim.*, XVI, 316.
Tiemann et Friedlander. — Composés amidés aromatiques. *Ber.*, XIII, 381; *Bull. chim.*, XXXV, 328.
Tobias. — Limite de formation des amides. *Ber.* XV, 2443.
Wallach, Bœhringer, West, Hoffmann. — Action du perchlorure de phosphore sur les amides. *Ann.*, CLXXXIV, 1, 33, 50, 57, 79.
Wallach (O.). Réactions générales des diazoïques. *Ann.*, XXXV, 233, 255; *Bull. chim.*, XLVII, 607.
Weselski et Schuler. — Métamorphoses des diazoïques. *Ber.* (1870), 1159.
Wurtz. — Azoïques. *Dictionn. de chim. et Supplém.*
Zincke et Lawson. — Diazoamidés. *Ber.*, XX, 1176; *Bull. chim.*, XLVIII, 567.
Zinin. — Amides aromatiques. *J. f. p. Chem.*, XXXVI, 93.

LISTE DES PRINCIPAUX MÉMOIRES

A

Ador et Meyer. — Amide xyliliques. *Ber.*, XII, 1968.
Alexejeff. — Azonaphtaline. *Ber.*, 868 (1870); 873 (1877).
— Nitroazoxybenzol. *Bull. Acad. de Saint-Pétersbourg*, XII, 480.
Amato. — Allophanate d'éthyle (Prépar. de l'). *Gaz. chim. ital.* Synthèse, 469, (1873); *Zeits. f. Chem.*, IV, 5.
Andreæ. — Trinitroazoxyphénétols. *J. f. p. Chem.* [2], XXI, 33.
Andreasch. — Acide méthylthioparabanique. *Ber.* 1448, (1881).
— Acide méthylparabanique. *Monats. f. Chem.*, II, 276, *Bull. Chim.*, XXXVI, 523.
— Allylurée. *Monats. f. Chem.*, V, 33.
— Diméthylsulfo-urée. *Ber.*, 1449 (1881).
— Sulfo-urée. *Monats. f. Chem.*, IV, 151.
— Combinaison argentique de la glycolylsulfo-urée. *Ber.*, XII, 972.
— Phénylsulfohydantoïne. *Bull. Chim.*, XXXVII, 318.
Anschutz. — Phénylhydrazine et anhydrides des acides bibasiques. *Bull. Chim.*, XLIX, 874.
Anschutz et Schultz. — Phénanthrène-quinone-imide. *Ber.*, 21 (1877).
d'Arcet. Succinimide. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LVIII, 294.
Armstrong et Graham. — Acides naphtaline-disulfoniques. *Chem. Soc. Lond.*, 133 (1881); *Ber.*, 1286 (1881); 204 (1882).
Arppe. — Anilides pyrotartriques. *Ann.*, XC, 138.
— Amides maliques aromatiques. *Ann.*, XCVI, 106; *Ann. chim. et de phys.* [3], XLV, 498.
— Malanilide. *Ann.*, XCVI, 106.
— Anilide racémique, *Ann.*, XCIII, 354.
Arzruni. — Acide thio-uramidobenzoïque. *Ber.*, IV, 407.

B

Babcock. — Transformation du cyanure de potassium en sulfocyanate. *Bull. Chim.*, VI, 447.
Bacalogio. — Oxamates. *J. f. p. Chem.*, LXXXI, 369; *Rép. de chim. pure*, 307 (1861).
Bacon. — Asparagine. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXIV, 202.
Baeyer. — Acide cyanique. *Ann.*, CXIV, 156.
— Formation de chloropicrine. *Ann.*, CXXVII, 222.
— Formation d'acide pseudo-urique. *Ann*, CXXVII, 1.
— Sur la série urique. *Ann.*, CXXVII, 1 et 199; CXXX, 129; CXXXI, 291.
— Acide glycolurique. *Ann.*, CXXXVI, 276; *Bull. Chim.*, VI, 147.
— Monacétyluréide. *Ann.*, CXXX, 129 (1864); *Bull. chim.*, XXIV, 378 (1875).
— Biuret (prépar. du). *Ann.*. CXXXI, 251.
— Acide alloxanique. *Ann.*, CXIX, 126; CXXX, 129.
— Constitution de l'allantoïne. *Ann.* (1864), CXXX, 129.
— Constitution de l'alloxane. *Ann.*, CXXX, 129.
— Bromure d'alloxane. *Ann. chim. et de phys.* [4], III, 483.
— Acide allophanique, allophanate d'éthylène, etc. Constitution de l'acide allophanique. *Ann.* CXIV, 156 et suiv.
— Allantoïne et HI. *Ann.* CXVIII, 178 (nouv. série, XLI).
— Acide hydurilique. *Ann.*, CXIX, 126; CXXVII, 1, 199; *Ann. de chim. et phys.* [3], LXIII, [4], III, IV.
— Constitution de l'alloxantine. *Ann.*, CXXX, 129.
— Acide barbiturique. *Ann.*, CXXVII, 1 et 199; CXXX, 129; CXXXI, 291.
— Acide nitrobarbiturique et dérivés. *Ann.*, CXXVII, 211; *Bull. Chim.*, I, 52 (1864)..
— Cyanméthine. *Bull. chim.* (1868), X, 413.
— Acide hydantoïque. Hydantoïne, etc. *Ann.*, CXVIII, 178; CXIX, 126; CXXX, 129. *Rép. de chim. pure*, 401 (1861); *Ann. chim. et phys.* [3], LXIII, 468 [4], IV, 484.

BAEYER. — Propriétés de l'acide cyanique. *Ann. de chim. et de phys*, LIX, 473.
— Indigosulfate blanc. *Ber.*, 1600 (1879).
— Indoïne. *Ber.*, 1741 (1881).
— Diisatogène. *Ber.*, 1744; XV, 50 (1881).
— Constitution de l'acétylisatine et de l'isatine. *Ber.*, 2100 (1882).
— Indo- et bromindophénine. *Ber.*, 1310 (1879).
— Chlorure de chlorindol et de méthylchlorindol. *Ber.*, 786 (1882).
— Indoxyle. *Ber.*, 1742 (1880).
— Éther éthylindoxylsulfurique. *Ber.*, 775 (1882).
— Éthylindoxyle isomère. *Ber.*, 775 (1880).
— Formule théorique de l'acide urique. *Ann.*, CXXVII, 1.
— Acide urique. *Ann.*, LVI, 1; CXVII, 178; CXIX, 126; CXXVII, 1 et 199; CXXXI, 291.
— Isopurpurique (acide et dérivés). *Bull. ac. roy. de Belg.* [2], VII, n° 8.
— Acide malobiurique. *Ann.*, CXXXV, 312.
— Nature de l'acide allophanique. Éthers allophaniques des alcools polyatomiques. *Ann.*, XIV, 156; *Rép. de chim. pure*, 369 (1860).
BAEYER et JAEGER. — Azobenzolrésorcine. *Bull. Chim.*, XXIV, 184.
BAEYER et KNOP. — Sur le groupe indigotique. *Ann.*, CXL, 1 et VII; *Supp. Band.*, 56.
BAEYER et ŒCONOMIDÈS. — Dérivés alcooliques de l'isatine. *Ber.*, 2097 (1802).
BAHLMANN. — Acides bromophénylsulfoniques spéciaux et amides. *Ann.*, CLXXXI.
BALARD. — Cyanure d'amyle. *Ann. de chim et de phys.* [3], XII, 294.
— Oxamates alcooliques. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XII, 311.
BALLO. — Acide naphtyloxamique. *Ber.*, VI, 247.
BAMBERGER. — Guanyl-phényl-sulfo-urée. *Ber.*, 1581 (1880).
— Guanylsulfo-urée. *Ber.*, 1459 (1883).
— Dérivés méta de l'azotoluène. *Ber.*, 2415 (1884).
— Amide nitrotoluylique. *Ber.*, XIX, 2635.
BAMBERGER et CALMANN. — Acide o-nitrocrésyl-p-azobenzoylacétique. *Ber.*, XVIII, 2563; *Bull. Chim.*, XLVI, 82.
BAMBERGER et LODTER. — Action du sodium sur le benzonitrile en solution alcoolique. *Ber.*, XX, 1709.
— Nitrile p-toluylique. *Ber.*, XX, 1710.
BANNOW. — Dicyanimide. *Ber.* (1880), 2202.
BARTH et SENHOFFER. — Préparation du dibenzamide. *Ber.*, IX, 975.
— Amides métaphtaliques. *Ber.*, VIII, 1481.
BARSYLOWSKY. — M-azotoluène. *Ber.*, 2037 (1877).
BASAROW. — Formation d'urée. *Zeits f. Chem.*, 206 (1868); *Bull. Chim.*, IX, 250 (1868).
BASLER. — Anilide phényllactique nitré. *Ber.*, XVII, 1502.
BASSETT. — Nitrile chloro-nitro-malonique. *Zeits. für Chem.*, 590 (1866).
BÄSSMANN. — Amide p-bromophénylsulfonique. *Ann.*, CXCI.
BAUER. — Chloro-diéthoxyl-acétonitrile. *Ann.*, CCXXIX, 176.
— Trichloroxylacétonitrile, *Ibid.*, 178.
— Polymère du dichloroxymétyl-acétonitrile. *Bull. Chim.*, XLXI, 357.
BAUMANN. — Sulfo-urée. *Ber.*, CXXI, 309; XXIV, 134.
— Urée et carbonate de guanidine. *Ber.*, VII, 1766.; *Bull. Chim.*, XXIV, 70.
BAUMANN et HOPPE SEYLER. — Acide méthylhydantoïque. *Bull. Chim.*, XXII, 71.
— Acide hydroparacoumarique. *Ber.*, 1452 (1879); 279 (1880).
— Acide phénylmercapturique. *Ber.*, 173 (1882).
— Acide amidodicyanique. *Ber.*, 708 (1875); *Bull. Chim.*, XXV, 73.
— Acides et cyanamide. *Ber.*, 1371, 1402; *Bull. Chim.*, XXI, 308 (1873).
BAUMANN et PREUSSE. — Acide phénylmercapturique. *Zeits. phys. Chem.*, V, 334.
BAUMANN et TIEMANN. — Oxydation de l'indoxyle. *Ber.*, 1192 (1879).
— Action du brome sur l'indigotine. *Ber.*, 1098 (1879).
— Acide indoxylsulfurique. *Ber.*, 1099 (1879); 408 et 1192 (1880).
— Indigosulfate blanc. *Ber.*, 408 (1880).
BAUMERT et LANDOLT. — Séparation du benzamide et du dibenzamide. *Ann.*, CXI, 5.
BAUMHAUER. — Fibrine. *Chem. Unters.*, *v. Mulder*, n° 3, 301.
BAUR. — Tetraméthyldiamidodiphénylsulfo-urée. *Ber.*, 533 (1879).
BÉCHAMP. — Arsénanilide. *Compt. rend.*, LVI, 1172.
DE BECHI. — Succino-toluide. *Ber.*, 25, 321, 322 (1879).
BECKERHINN. — Acétylrosaniline. *Jahr.*, 768 (1870).
BECKMANN. — Benzamide (formation du). *Ber.*, XX, 1503.
BECKURTS. — Trichloracétonitrile. *Ber.*, IX, 1594.

Beckurst et Langfurth. — Amide pentabromophénylsulfonique. *Ann.*, CLXXXI, CXCI.
Beckurst et Otto. — Dichloropropionitrile. *Ber.*, X, 2040.
Behrend. — Urée et éther acétylacétique. *Ber.*, 3027 (1883).
— Éther acétylacétique et urées substituées. *Bull. chim.*, XLVII, 196.
— Chlorure diméthylsulfamique. *Ann.*, CCXXII, 121.
— Amide diméthylsulfamique. *Ann.*, CCXXII, 125 à 156.
Behrmann et Hofmann. — Dérivé diacétylé de l'acide citrazinique. *Ber.*, XVII, 2691.
Beilstein. — Murexide. *Ann.*, CCVII, 176.
— Murexane. *Ann.*, CVII, 191.
Beilstein et Geitner. — Acide azodracylique. *Ann.*, CXXVIII.
Beilstein et Kreusler. — Amides métatoluyliques. *Ann.*, CXLIV, 168.
Beilstein et Kurbatow. — Acétanilides chlorés. *Ann.*, CLXXXII, 96; *Bull. chim.*, XXVII, 50; XXV, 294.
— Acides naphtaline-sulfoniques. *Ann.*, CCII, 213; *Bull. chim.*, XXXIV, 327.
Beilstein et Kulberg. — Amide trichlorobenzoïque. *Ann.*, CLII, 234; *Bull. chim.*, XII, 59.
— Amides dichlorobenzoïques. *Ann.*, CL, CLII.
Beilstein et Wiegand. — Acide anhydrotriéthylsulfamique. Préparation de l'acide éthylsulfamique et de l'acide diéthylé. *Ber.*, XVI, 1265, 1267.
— Amide crotonique isomère. *Ber.*, XVIII, 481; *Bull. chim.*, XLV, 412.
Beilstein et Wilbrand. — Amidodracylamide. Nitrodracylamide, *Ann.*, CXXVIII, 257 ; *Bull. chim.*, I, 111 (1864).
Bender. — Benzoylchloramide. *Ber.*, XIX, 2274.
— Sulfocarbonates, Thiocarbonates. *Ann.*, CXLVIII, 137 ; *Bull. chim.*, XII, 256.
— Sulfocyanate de bismuth. *Bull. chim.*, XLVII, 947.
— Phénylhydrazine et éther monochloracétylacétique. *Bull. chim.*, XLIX, 369.
Bendix. — O-oxyphénylsulfo-urée. *Ber.*, 2262 (1878).
Bensch. — Préparation de l'acide urique. *Ann.* LIV, 189 ; LVIII, 266.
— Acide taurocholique. *Ann.*, LXV, 194.
— Urates. *Ann.* LIV, 189.
Bensch et Allan. — *Ann.*, LXVI, 181 ; *Ann. de Millon*, 392 (1846), 296 (1848).
Berend. — Formamide. *Ann.*, CXXVIII, 335; *Bull. chim.*, I, 277 (1864).
— Éther méthylsulfocarbamique et brome. *Ann.* CXXVIII, 333.
Berger. — Cyanamide et chlorure d'o-toluidine. *Ber* , p. 1859 (1879).
— Formation de dicrésylurée. *Ber.*, 1859 (1879).
— Base dérivée de l'acétanilide. *Bull. chim.*, XXXVI, 571.
— Amide cymène-sulfonique. *Bull. chim.*, XXIX, 172.
Berlinerblau. — P-oxéthylphénylurée. *Journ. f. p. Chem.* [2] XXX, 97.
Bernard (Cl.). — Origine de l'albumine. *Arch. gén. médecine* [4], XIX, 68.
Berndsen. — Amide m-bromophényl-sulfonique. *Ann.*, CLXXVII.
Berndsen et Limpricht. — Amide p-bromophényl-sulfonique. *Ann.*, CLXXVII.
Bernhardt. — Cristallisation de l'asparagine. *Ann.*, XII, 58.
Bernthsen. — Benzonitrile (dérivés du). *Bull. chim.*, XXVI, 382.
— Benzonitrile et chlorhydrate d'aniline. *Bull. chim.*, XXVI, 382.
— Formation du thioacétamide et dérivés. *Ann.*, CXCXII, 46 ; *Bull. chim.*, XXVIII, 295.
— Thioformanilide. *Ber.*, 1241 (1877).
— Thiobenzamide et dérivés. *Bull. chim.*, XXX, 271.
— Éthylidène diphényldiacétamide. *Ann.*, CLXXXIV, 318.
— Azophénylène. *Ber.*, XIX, 3256, *Bull. chim.*, XLVIII, 360.
Bernthsen et Schweitzer. — Azophénylène. *Ber.*, XIX, 2064; *Bull. chim.*, XLVIII, 703.
Berthsen et Friess. — Éthylthiosulfo-carbamate d'éthyle. *Ber.*, 568 (1882).
— Phénylthéosulfocarbamate d'éthylène. *Ber.*, 570 (1882).
Bernthsen et Klinger. — Sulfo-urée et chlorure de benzyle. *Ber.*, 574 (1879).
— Sulfo-urée et éther iodhydrique. *Ber.*, XI.
Besnou. — Réaction des sulfocyanates. Action des réducteurs. *Journ. de ph.*, [3], XXII, 161.
Bertagnini. — Nitrobenzanilide. *Ann.* LXXIX, 259 ; *Ann. chim. et phys.*, [3], XXXIII, 473.
— Acide m-nitrohippurique. *Ann.*, LXXVIII, 109.
— Oxalonitrile. *Ann.*, CIV, 176.
Berthelot. — Acide oxysulfocarbamique *Bull. chim.*, IX, 6, (1868).
— Fonction complexe de l'acide carbonique. *Essai de mécan. chim.*
— Formation de la sulfo-urée par l'oxysulfure de carbone et le gaz ammoniac. *Compt. rend.* XCIV, 1096.
Berthelot et Lucas. — Product. artific. de l'essence de moutarde. *Ann. de chim. et phys.*, [3], XLIV, 495.

BERTHELOT et VIEILLE. — Chaleur de formation du fulminate de mercure. *Compt. rend.*, XC, 946.
— Propriétés explosibles du nitrate de diazobenzol. *Bull. chim.*, XXXVII, 385.
BERZÉLIUS. — Acide sulfocyanique. *Journ. f. Ch. u. Phys. Schw.*, XXXI, 42.
— Acide séléniocyanique. *Schweizer Journ.*, XXXI, 60.
— Sur l'albumine. *Ann. de Poggend.*, X, 247, 631.
— De l'albumine. *Journ. f. Chem. u. Phys. Schweigger*, X, 142 (1870).
— Globuline. *Lehrb. d. Chem.*, 3e édit., IX, 528.
— Glutine. *Lehrb. d. Chem.*
— Fibrine. *Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schw.*, IX, 377.
BEYER. — Amide isophtalique. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXII, 352.
BEYER et CLAISEN. — Remarques sur les combinaisons azoïques mixtes. *Ber.*, XXI, 1697; *Bull. chim.*, L., 414.
BILFINGER. — Acide azodracylique. *Bull. chim.*, V. 282, (1866).
BILLETER. — Sulfocyanates aromatiques. *Ber.*, VII, 1753; VIII, 403, 462; *Bull. chim.*, XXIV, 74, 372, XXV, 117.
BILLETER et STEINER. — Sulfocyanates aromatiques. *Ber.*, XX, 228; *Bull. chim.*, XLVII, 974.
BILTZ. — Asparagine. *Ann.* XII, 54.
BINDER. — Urées amidophénylées. Diméthyl-tétra-amido-diphényl-urée. *Ber.*, 535 (1879).
BINEAU. — Cyanamide, *Ann. de chim. et de phys.*, LXVII, 234.
BINZ. — Action des oxydants sur l'indigotine. *Ber.*, 37 (1875).
BIRNBAUM et LURIE. — Urée, gaz carbonique et résorcine. *Ber.*, 1618 (1880).
BISCHOFF. — Action des éthers carbamiques sur les aldéhydes. *Ber.*, VII, 608.
— Uréthane et aldéhyde salycilique. *Ber.*, 1078 (1874).
— Acide cyanique et chloral. *Ber.*, V, 86.
— Dérivés des uréthanes. *Bull. chim.*, XXIII, 272.
— Ethylidène-uréthane et dérivés. *Bult. chim.*, XXII, 282; XVII, 305; XXII, 282.
— Propyluréthane est aldéhyde benzoïque. *Bull. chim.*, XXIII, 272.
— Dérivé tétrazoïque du stilbène. *Ber.*, XXI, 2078; *Bull. chim.*, L, 567.
BISSCHOPPINCK. — Bichloracétamide. *Ber.*, VI, 731; *Bull. chim.*, XX, 451.
— Trichloracétonitrile. *Ber.*, VI, 732.
BIZIO. — Phénylsinamine. *Rép. chim. pure*, 285 (1862).
BLANKENHORN. — Sulfocyanacétate de potasse. *Ber.*, 445 (1877)
BLENDERMANN. — Sur la tyrosine. *Zeits. phys. Chem.*, VI, 134 ; *Ber.*, 1205 (1882).
— Tyrosine dans l'urine après empoisonnement par le phosphore; *Ber.*, 1205 (1882).
BLOCK et TOLLENS. — Action de l'acide cyanhydrique sur l'acide lévulique. *Bull. chim.*, XLVI, 835.
BLOMSTRAND. — Cyanate de potasse et de platine. Cyanates doubles. *Ber.*, 202 (1869).
BLONDEAU. — Caséine. *Compt. rend.*, XXV, 360
BLONDEAU et PLISSON. — Asparagine. *Journ. de pharm.*, XIII, 635.
BŒCKMANN. — Sulfocyanate de baryum. *Ann.*, XXII, 153.
BÖHLER. — Isosulfocyanate d'allyle. *Ann.*, CLIV, 59.
BÖHMER. — Diazophénol. *Journ. f. prakt. Chem.*, XXIV, 449; *Bull. chim.*, XXXVII, 258.
BOPP. — Action de HCl sur l'albumine. *Ann.*, LXIX, 30.
— Caséine. *Ann.*, LXIX, 16.
— Fibrine du sang, *Ann.*, LXIXX, 30.
— Tyrosine, *Ann.*. LXII, 72.
— Réaction de l'albumine, *Ann.*, LXIX, 30.
BORNS. — Acide bromophénylsulfonique spécial et amide, *Ann.*, CLXXXVII, 364.
BÖRTHLEIN. — Benzonitriles nitrés. *Ber.*, 1713 (1877).
BÖTTGER. — Préparation de l'acide urique. *N. Arch.*, *v. Brandes.* IX, 132.
BÖTTINGER. — Acide ditoluyldiamidopyruvique. *Bull.*, XIV, 1680.
— Acide oxéthylsuccinamique. *Bull.*, XIV, 88.
— Constitution de l'acide o-amidobenzoïque. *Ber.*, 367 (1877); *Bull. chim.*, XXX, 131.
— Acétylène-urée. *Ber.*, 1923 (1877); 1784 (1878).
— Décomposition du pyvurile. *Ann.*, CLXXII, 239.
BOUCHARDAT. — Fibrine et glutine. *Compt. rend.*, XIV, 962.
BOUCHARDAT (G.). — Mélamine (formation de). *Bull. chim.*, XI. 353.
BOULLAY. — Palmitamide. *Journ. de Pharm.*, [3], V. 329.
— Légumine. *Ann. phys. et chim*, VI, 40.
BOURRÉ et GOLDENBERG. — Biuret diargentique. *Bull. chim.*, XXII, 164.
BOUSSINGAULT. — Sur l'albumine végétale. *Ann. phys. et chim.*, LXIII, 225.

Boussingault. — Glutine. *Ann. phys. et chim.*, LXIII, 225.
Boutlerow. — Cyanure d'isobutyle. *Ann.*, CXLV, 277. Cyanure de butyle tertiaire, CXLIV, 20.
Boutron et Fremy. — Examen des semences de moutarde noire et blanche. *Compt. rend.*, 23 décembre 1840.
Boutron et Pelouze. — Transformation de l'asparagine en aspartate d'ammoniaque. *Ann. de chim. et de phys.*, LII, 90.
Boymond. — Urée. *Thèse de l'école de pharm. de Paris*, 1872.
Braconnot. — Préparation de l'acide urique. *Ann. phys. et chim.*, XVIII, 392.
— Caséine. *Ann. phys. et chim.*, XXXV, 159.
— Limacine. *Ann. phys. et chim.* [3], XVI, 319.
— Légumine. *Ann. phys. et chim.*, XXXIV, 68; XLIII, 347.
Brackebusch et Holst. — Anilide o-amidophénol-sulfonique. *Ann.*, CCV, 58.
Braun. — Sulfocyanate d'amoniaque. *Zeitsch. f. Chem.*, 287 (1866).
Braun et Greiff. — Carbazol. *Bull. chim.*, XVII, 456.
Braun et Meyer. — Kétines. *Ber.*, XXI, 19; *Bull. chim.*, XLIX, 1038.
Braunner. — Dibutylurées. *Ber.*, 1875 (1879).
Brazier et Gossleth. — Cyanure d'amyle. *Ann.*, LXXV, 251.
Brieger. — Extraction de l'indol. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XVII, 124.
— Taurobétaïne. *Zeits. f. Chem.*, VII, 35.
Broomann. — Murexide. *Rep. of pat. univ.*, 425 (1857).
Brückner. — Anilide p-toluique. *Ann.*, CCV, 132.
Brugnatelli (G.). — Acide urique. Alloxane, etc. *Ann. de chim. et phys.*, VIII, 201.
Brunck et Vischer. — Phénylnaphtlycarbazol. *Ber.*, 341 (1879).
Bruning. — Acide cyanique. *Ann.*, CIV, 198.
— Éther éthylsulfocyanique. *Ann.*, CIV, 198.
— Préparation de la méthylphénylhydrazine. *Bull. chim.*, L, 555.
Buckton. — Sulfocyanates de platine, etc. *Journ. Chem. Soc. Lond.* VII, 22.
Buchton et Hofmann. — Butyronitrile. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLIX, 501; L, 115.
Buchton et Hofmann. — Acétamide et acide sulfurique fumant. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLVI, 366.
Buff. — Cyanures doubles et propionitrile, *Ann.*, XCI, 253.
— Éther éthylsulfocyanique. *Ber.*, I, 206.
— Volume spécifique des essences de moutarde. *Bull. chim.*, XII, 286.
Bunge. — Succinimide; succinimides substitués. *Bull. chim.*, XIII, 520 (1870).
Bunte. — Azotate d'urée et alcool à 100 degrés. *Bull. chim.*, XIII, 237 (1869).
Bussy. — Sur la formation de l'essence de moutarde. *Compt. rend.*, 23 décembre 1840.
Butlerow. — Triméthylacétamide. *Ann.*, CLXXIX, 374.

C

Cahn. — Nitrile o-toluylique. *Ber.*, XIX, 756.
Cahours. — Anisamide. *Ann. chim. et phys.* [3], XXIII, 353. Phénylanisamide. *Ibid.*
— Sulfocyanate d'éthyle. *Ann. chim. et phys.* [3], XVIII, 264; de méthyle, 261.
— Sulfocyanate d'éthylène. *Traité de chim. de Gerhardt.*, IV, 923 (1855).
— Oxamate de propyle. *Compt. rend.*, LXXVII, 745.
— Salicylamide et dérivés. *Ann. chim. et phys.* [3], X, 349.
— Thiobenzamide. *Compt. rend.*, XXVII, 329.
— Propyluréthane *Compt. rend.*, LXXVI, 1387.
— Benzonitrile (formation). *Compt. rend.*, XXV, 724.
— Benzonitranilide. *Ann. chim. et phys.* [3], XXVII, 450.
— Cuminamide. *Ann. chim. et phys.* [3], XXIII, 349. Cumonitrile. *Ibid.*, LII, 201.
— Uréthane. *Compt. rend.*, XXI, 629.
Cahours et Cloez. — Chlorure de cyanogène et monamines secondaires. *Compt. rend.*, XXXVIII, 354.
— Cyananilide. *Compt. rend.*, XXXVIII, 355.
— Triéthylmélamine. *Compt. rend.*, XXXVIII, 354.
Cahours et Gal. — Combinaisons de l'éther isocyanique. *Compt. rend.*, LXXI, 462.
Calm. — Dérivés parabaniques. *Bull. chim.*, XXXIII, 207.
Calm et Heumann. — Dérivés de l'hydrazobenzol. *Bull. chim.*, XXXV, 686.
Calmells. — Acide isocyanacétique. *Bull. chim.*, XLII, 266; *Compt. rend.*, XCVIII, 536 (1884).
Campain. — Asparagine et permanganate de potasse. *Compt. rend.*, LXIX, 73.

CAMPANI. — Formation d'urée par évaporation d'une solution de HCy. *Gaz. chim. ital.*, I. 472.
CAREY LEA. — Préparation de l'urée. *Rép. de chim. appl.*, 439 (1861).
CANNIZARO. — Urées benzyliques. *Gaz. chim. ital.*, I, 41; *Bull. chim.*, XV, 153 (1871).
CANZONERI et SPICA. — Dérivé acétoacétique de l'acétamide. *Bull. chim.*, XLV, 660.
CARIUS. — Sulfanilide. *Zeitsch. f. Chem.*, 638 (1861).
CARLET. — Stéaramide. *Bull. chim.*, 79 (1859).
— Sébamide. *Compt. rend.*, XXXVII, 128.
CARNELLY et SCHLESELMANN. — Matières colorantes du diphényle. *Bull. chim.*, L. 189.
CARSTANJEN. — Oxaluramide. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], IX, 143.
CARSTANJEN et EHRENBERG. — Sur le fulminate de mercure. *Journ. f. prakt Chem.* [2], XXV, 232; XXX, 41, 62.
CECH. — Acide cyanique et chloral. *Ber.*, VIII, 1174; IX, 1253.
— Trichlorolactyluréide, *Ber.*, 1174 (1875); 1253 (1876).
— Monochloracétanilide et anhydride phosphorique. *Bull. chim.*, XXIX, 517.
— Dichloracétanilide. *Ber.*, 337 (1876).
— Oxydation de la taurine dans l'organisme. *Ber.*, 1461 (1877).
CHANCEL. — Butyramide. *Compt. rend.*, XVIII, 949.
— Amidobenzamide. *Compt. rend.*, 182 (1849).
— Nitrobenzamide. *Compt. rend.*, 180 (1849).
— Acide anthranilique. *Compt. rend.*, XXX, 751.
— Solution alcoolique de mercaptan et gaz carbonique. *Compt. rend.*, XXXII, 642.
CHANLAROFF. — Dérivés de l'acide thiosulfocarbamique. *Ber.*, 1987 (1882).
CHEVREUL. — Gélatine. *Ann. phys. et chim.* [3], XIX, 33.
— Sur l'albumine. *Mémoire du Muséum*, VII, 180; *Ann. chim. et phys.*, XIX, 46.
CHICHESTER. — Préparation du cyanate de potasse. *Jahresb.*, 238 (1875).
CHIOZZA. — Valéranilide. *Ann. chim. et phys.*, [3], XXXIX, 201.
CHYDENUIS. — Héxylurée. *Bull. chim.*, VII. 461 (1867).
CIAMICIAN et DENNSTEDT. — Tétrolurée. Tétroluréthane. Tétrolcyanuramide. *Ber.*, 940, 2850 (1882); 64 (1883).
CIAMICIAN et SILBER. — Dichloromaléique-imide. *Ber.*, XVI, 2393.
CLAESSON. — Préparation de l'acide sulfocyanacétique. *Ber.*, X, 1346 (1877).
— Acide carbo-imido-carbamine-dithioglycollique. *Ber.*, 731 (1881).
— Acide sulfocyanuracétique. *Ber.*, XIV, 733.
— Éther isoamylsulfocyanacétique. *Ber.*, X, 1349.
— Acide sénévolacétique. *Ber.*, X, 1352.
— Amide phényl-thioglycollique. *Bull. chim.*, XXIII, 441.
— Éther méthylcyanurique normal. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXXIII, 131.
— Sulfure sulfuré de cyanogène. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXXIII, 123.
— Ether triisoamylcyanurique. *Journ. f. prakt. Chem.*, [2], XXXIII, 131.
CLAESSON et MATTHEWS. — Formamide. *Ber.*, XVI, 308; *Bull. chim.*, XL, 199.
CLAISEN. — Isotrichloroglycéramide. *Ber.*, XIII, 1937.
CLAISEN et ANTWEILER. — Cyanure de trichloracétyle. *Ber.*, XIII, 1936.
CLAISEN et MORITZ. — Cyanure de propionyle. *Ber.*, XIII, 2121.
CLAISEN, SCHADWEL et THOMPSON. — Amides phénylglyoxyliques, nitriles et dérivés. *Ber.* (1879); *Ber.* (1881).
CLARKE et OWENS. — Cyanate double de potasse et de platine. *Ann. Chem. Journ.*, III, 350.
CLAUS. — Cyanure d'allyle. *Bull. chim.*, III, 200 (1865).
— Sulfocyanate de cobalt. *Ann.*, XCIX, 48; *Ann. chim. et phys.* [3], XLIX, 101.
— Acide cyanocrotonique et sels. *Ann.*, CXCI, 69.
— Sulfo-urée et éther iodhydrique. *Ber.*, VIII, 41.
— Sulfo-urée et chlorure acétique. *Ber.*, IX, 228.
— Acides thioprussiamiques. *Ann.*, CLXXIX, 148; *Bull. chim.*, XXII, 161.
— Perchlorure de phosphore et diphénylbenzamide. *Ber.*, XIV, 2369; XV, 1287.
— Acide azoteux et urée. *Ber.*, IV, 140; *Bull. chim*, XV, 200 (1871).
— Produits d'addition de la sulfo-urée. *Ann.*, CLXXIX, 135; *Bull. chim.*, XXII, 162; XXIV, 289.
CLAUS et BROGLIE. — Cyanoforme et dérivés. *Ber.*, 225 (1876).
CLAUS et EDME. — Acide urique et permanganate. *Ber.*, VII, 226; *Bull. chim.*, XXII, 160.
CLAUS et HENSINGER. — Azophénylène. *Ber.*, VIII, 600.
CLAUS et PFEIFER. — Azophénylène. *Bull. chim.*, XVIII.
CLAUS et MAY. — Acide azophtalique. *Ber.*, 1330 (1881).
CLAUS et SEIPPEL. — Mélamine (formation de). *Ber.*, 233 (1874).
CLAUS et HENN. — Préparation. Propriétés de la mélamine. *Bull. chim.*, XXVI, 159.

Claus et Völler. — Éther éthylchlorofumaramique. *Ann.*, XIV, 150.
Clemm. — Cyanate de potasse. *Ann.*, LXVI, 382.
Clermont (A.). — Trichloracétylurée. *Compt. rend.*, LXXVIII, 148.
De Clermont. — Transformation moléculaire des sulfocyanates. *Bull. chim.*, XXIV, 530.
Clève. — Sulfocyanates. *Bull. chim.*, XXI, 248.
— Acides chloro et nitro-naphtalino-sulfoniques, *Bull. chim.*, XXVIX, 241, 505; XXVI, 444; XXIX, 414.
— Acide dérivé du nitrile de la dicyanophénylhydrazine, *Bull. chim.*, XLV, 187.
— Hydrazobenzol et aldéhyde. *Bull. chim.*, XLV, 188.
Cloetta. — Taurine dans les poumons du bœuf. *Ann. chim. et phys.* [3], XLVI, 369.
Cloëz. — Cyaméthine. *Rép. de chim. pure*, 180 (1860).
— Cyaphénine. *Rep. de chim. pure*, 180 (1860).
— Trichloracétamide et tétrachloracétamide. *Ann. chim. et phys.* [3], XVII, 305, 309.
— Éthers isocyaniques. Cyanétholine, etc. *Thèse de la Fac. des sciences de Paris*, 1866.
Cloëz et Cannizaro. — Cyanamide. *Compt. rend.*, XXXII, 62.
— Mélamine, et cyanamides à radicaux alcooliques. *Idem.*
Cohn. — Phtalimide. *Ann.*, CCV, 301.
Conrad. — Succinylc-diuréide, *Bull. chim.*, XXII, 278 (1874).
Conrad et Bischoff. — Anilidomaloxylanilide. *Ann.*, CCIX, 231.
De Coppet. Oxamate d'ammoniaque. *Ann.*, CXXXVII, 106.
Cornélius et Homolka. — Hydrazoïnes. *Bull. chim.*, XLVII, 335.
Cosack. — Crésylurées. *Ber.*, 1450 (1879); 1088 (1880).
Cosiner. — β-naphtylsulfocarbamate d'éthyle. *Ber.*, 61 (1881).
Cowper. — Action du nitrate de mercure sur l'alcool. *Soc. de Londres*, XXXIX, 242.
Crasso. — Acide citraconamique transformé en citraconate d'ammoniaque. *Ann.*, XXXIV, 68.
Creath. — Phényl- et diphénylacétyluréide. *Ber.*, 1181 (1875).
Credner — Acétamide et adéhyde salicylique. *Bull. chim.*, XIII, 453.
Croft. — Sulfocyanate de palladium. *Chem. i News.*, XVI, 53.
Crookes. — Acide séléniocyanique. *Chem. Soc. quart. journ.*, IV, 12.
Cunerth. — Benzoyl-nitrotoluides. *Ann.*, CLXXII, 224, 229.
Curtius. — Azines. *Ber.*, XVIII, 1302. *Bull. chim.*, XLV, 902.
— Pseudodiazoacétamide. *Bull. chim.*, XLV, 902.
— Diazoacétamide. *Ber.*, XVIII. 1283; *Bull. chim.*, XLV, 902.
— Acide hippurylamidoacétique. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXVI. 171.
— Acéturamide (formation). *Ber.*, XVII, 1674.
Curtius et Kock. — Acide benzoylmalamique. *Ber.*, XIX, 2461.
Custer. — Amylurées. *Ber.*, 1330 (1879).
Czumpelick. Nitrile nitrocuminique. *Ber.*, II, 183.
— Nitrile amido-cuminique. *Ibid.* 183.
— Nitrile p.-amido-a-toluylique. *Ber.*, III, 474.
— Thiocuminamide. *Ber.*, II, 185.

D

Dale et Caro. — Induline, brevet anglais, n° 1307, 1863. 3307 (1860).
Dauber. — Cristaux de l'allantoïne. *Ann.*, LXXI, 68.
— Cristaux d'acide hippurique. *Ann.*, LXXIV, 202.
Davy. — Fulminate de zinc. *Soc. Transact.*, Dublin (1829).
— Réaction des sulfocyanates. Action des réducteurs. *Phil. Magaz.* [4], XXX, 228.
Debus. — Xanthogénamide et sulfocyanates. *Ann.* LXXII, 15.
— Acides sulfocarbamiques. *Ann.* (1850), LXXIII, 26.
— Allophanate d'éthyle. *Ann.* LXXV, 136.
Dechend. — Séléno-benzamide. *Ber.*, 255 [1]; *Bull. chim.*, XVII, 405 (1874).
Dechend et Wichelhaus. — Azobenzol et chlorhydrate d'aniline à 230 degrés. *Bull. chim.*, XXIV, 291.
Delbos. — Dinaphtylurée. *Ann. chim. et phys.* [3], XXI, 68 (1847).
Delitsch. — Action de la chaleur sur le sulfocyanate d'ammoniaque. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], VIII, 240; IX, 1.
Dellfs. — Préparation de l'acide urique. *Ann. Poggen.*, LXXI, 311.
— Réaction et dosage des sulfocyanates. *N. Jahr. f. Pharm.*, XII, 233.
Demarçay. — Cyanure d'éthyle. *Bull. chim.*, XXXIII, 456.
— Taurine. *Ann. chim. et phys.* [2], LXVIII, 196.

DEMONDÉSIR. — Amides maliques. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXVIII, 457.
— Tartramides. *Compt. rend.*, XXXIII, 227.
DENIS. — Fibrine. *Arch. de médic.*, 174 (1838).
DENNSTEDT. — Glycol p-bromanilide. *Ber.*, XIII, 236.
— Thioformanilide bromé. *Bull. chim.*, XXXV, 185.
DESSAIGNES. — Asparagine. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIV, 149.
— Chlorhydrate de benzamide. Benzamide mercurique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXVI, 146,
— Action de HCl ou des alcalis sur l'acide hippurique. *Compt. rend.*, XXI, 1224.
— Constitution de l'acide hippurique. *Compt. rend.*, XXI, 1224. *Ann. chim. et phys.* [3]. XXXIV, 232.
— Butyramide mercurique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIV, 145.
— Chlorhydrate d'urée. *Journ. de Pharm.*, XXV, 31.
— Glycolamide. *Compt. rend.*, XXXVIII, 44.
— Amides maléiques. *Compt. rend.*, XXXI, 432.
— Succinimide mercurique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIV, 143.
— Urée et oxyde de mercure. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIV, 143.
DESSAIGNES et CHAUTARD. — Asparagine. *Journ. de Pharm.* [3], XXIII, 245.
— Valéramide. *Compt. rend.*, XXV, 475, 658. *Journ. de Pharm.*, XIII, 245.
DESTREM. — Benzoylleucine. *Bull. chim.*, XXX, 481. Anhydride. *Ibid.* 561.
DIETRICH. — Cyanamide et taurine. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XVIII, 63.
DITTRICH. — Méthyltaurine, méthyltaurocyamine. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XVIII, 63, *Bull. chim.*, XXXIII, 227.
DIVERS. — Carbonates. *Bull. chim.*, XV, 55.
— Carbonate d'ammoniaque. *Bull. chim.*, XV, 55.
DOER. — Azonaphtaline. *Ber.*, 291. *Bull. chim.*, XIV, 322 (1870).
DONATH. — Acide urique et phosphates alcalins. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], IX, 145.
DRECHSEL. — Acides carbamiques. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XII, 417; XVI, 169, 180. *Bull. chim.*, XXVII, 85; XXXI, 395.
— Acide carbamique dans le sang du chien. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XII, 417-423; XVI, 169-180.
— Électrolyse du carbamate d'ammoniaque. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXII, 476.
— Carbamates. Carbamate de strontium. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XVI, 180. *Bull. chim.* XXXI, 397.
— Préparation du cyanamide avec la sulfo-urée. *Bull. chim.*, XXIV, 467.
— Formation d'urée par électrolyse. *Bull. chim.*, XXXVI, 637.
— Chlorure d'urée et de palladium. *Bull. chim.*, XXXIV, 96.
— Azotites et cyanamide. *Bull. chim.*, XXI, 445; XXIV, 467.
— Sur la réaction de Pettenkofer. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXIV, 45; XXVII, 424.
— Mélido-acétates. *Bull. chim.*, XXVI.
— Acide phtalurique et dérivés. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXVII, 418.
— Oxydation de la tyrosine. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XII, 417.
DRESLER et STEIN. — Oxyurée. *Ann.*, CI, 242.
— Hydroxylbiuret. *Ann.*, CL, 242. *Bull. chim.*, XII, 260.
— Hydroxylurée. *Ann.*, CL, 242; *Bull. chim.*, XII, 258.
DRIGUINE. — Chlorhydrate de quinine et d'urée. *Bull. chim.*, XXXV, 561.
DUMAS. — Oxamide. *Ann. chim. et phys.* [2], XLIV, 142-240. Oxamates alcooliques. *Ilid.* LIV, 241.
— Urée. *Ann. chim. et phys.*, XLIV, 273. État naturel, origine *Ilid.* [2], XXIII, 97 (1830).
— Uréthane. *Ann. chim. et phys.* [2], LIV, 232.
— Acétonitrile. *Compt. rend.*, XXV, 383.
— Sulfopurpurates, sulfoindigotates, etc. *Ann. chim. et phys.* [3], II, 202.
— Globuline. *Compt. rend.*, XXII, 900.
DUMAS et BOULLAY (1828). — Oxamates alcooliques. *Ann. chim. et phys.* [2], XXXVII, 40.
DUMAS et CAHOURS. — De l'albumine. *Ann. chim. et phys.* [3], VI, 385.
— Sur l'albumine végétale. *Ann. chim. et phys.* [3], VI, 409.
— Caséine. *Ann. Pharm. et Chem.* VI, 411.
— Légumine. *Ann. chim. et phys.* [3], VI, 423.
— Vitelline. *Ann. chim. et phys.* [3], VI, 422.
DUMAS, MALAGUTI ET LEBLANC. — Cyanure d'éthyle. Benzamide, XXV, 657-734.
— Butyronitrile. *Compt. rend.*, XXV; Valéronitrile, 442 et 658.
— Propionamide. *Compt. rend.*, XXV, 657.
DUMAS et PELIGOT. — Uréthylane. *Ann. chim. et phys.* [2], LVIII, 52.
— Acide hippurique. *Ann. chim. et phys.*, LVII, 327.

DUNNER. — Oxyphénylsulfocarbimide. *Ber.* (1876), 465.
DUVILLIER. — Cyanamide et acide a-amidobutyrique. *Compl. rend.*, XCI, 171.
DUVILLIER et BUISINE. — Diisobutyloxamide. Diisopopyloxamide. *Ann. de chim. et phys.* [5], XXIII, 310-303.
— Acide diméthyloxamique. *Ann. chim. et phys.* [5], XXIII, 515.
DYGKERKOEF. — Sulfocyanacétylbenzine. *Ber.*, 119 (1877).

E

EBELL. — Acéto-dinitro-naphtalide. *Ann.* CCVIII, 330.
ÉBERT et MERZ. — Acides naphtaline-disulfoniques. *Ber.* (1876), 592.
ÉCHEVARRIA. — Uréthylane. *Ann.* LXXIX, 101. *Journ. de Pharm.* [3], XIX, 322.
EDWAROS. — Action de l'acide arsénieux sur l'albumine. *Journ. de Pharm.* [3[, XVIII, 369.
EHRENBERG, — Constitution de l'acide fulminurique. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXXII, 97 à 111.
— Éthers fulminuriques. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXXII, 106.
— Éthers fulminuriques et aniline. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXXII, 108.
— Acide chlorofulminurique. *Bull. chim.*, XLV, 762.
— Fulminuramide. *Journ. f. prakl. Chem.* [2], XXX, 48.
EHRLICH. — Crésylhydantoïne. *Ber.*, 742 (1883).
EINHORN. — Amide-o-nitrophényllactique. *Ber.*, XVII, 2013.
EISENBERG. — Mésitylphtalimide. *Ber.*, 1011 (1882).
— Dimésitylurée. *Ber.*. 1017 (1882).
— Mésitylsulfo-urée. *Ber.*, 1013 (1882).
ÉLANDER. — Urée et acide chloro-α-naphtylsulfonique. *Bull. chim.*, XXXIV, 207.
ELBERS. — Hydrazines et aeides aldéhydiques ou acétoniques. *Bull. chim*, XLV, 455.
ELBS. — Triphénylacétonitrile. Sulfocyauate de triphénylméthane. *Ber.*, 700 (1884).
EMMERLING. — Amide et anilide p-chlorobenzoïquo. *Ber.* (1875), VIII; *Bull. chim.*, XXV, 80.
EMMERLING et JACOBSEN. — Action de l'eau bouillante sur l'hydrazulmoxamide. *Ber.*, IV, 947.
ENGEL. — Substitution du cyanogène *Bull. chim.*, XLV, 325.
— Sur la taurine et ses dérivés. *Thèse de la faculté des sciences de Paris* (1875), 39.
— Acide urique, hypochlorite de soude et phénol. *Centralb.* (1875), 246.
ENGELHARDT. Benzonitrile et anhydride sulfurique. *Rep. de chim. pure*, 1858-59, 265.
ENGELHARDT et LATSCHINOW. — Acide thiocinnamique. *Zeits. f. Chem.*, 359 (1868).
ENGLER. — Butyronitrile et brome. *Ann.*, CXLII, 65; *Bull. chim.*, IX, 71.
— Action du brome à 150 degrés sur le benzonitrile. *Ann.*, CXXXIII, 137; *Bull. chim.*, IV, 149.
— Benzonitriles bromés. *Bull. chim.*, IV, 149; XVI, 328. Benzonitrile nitré. *Bull. chim.*, XII. 55.
— Bromopropionitrile. *Ann. chim.*, XLII, 71.
— Action de HCl et HBr sur le benzonitrile. *Ann.*, CXLIX, 307.
— Bromure de benzonitrile. *Ann.* CXXXIII, 144, 145.
— Amide m-bromobenzoïque. *Ber.*, IV, 708.
— Nitrile anilido-acétique. *Ber.*, VI, 100-4.
— Bromacétonitrile. *Ann.*, CXXXIII, 137; CXLII, 69.
— Dipropionamide bromé. *Ann.*, CXLII, 65. *Bull. chim.*, IX, 71.
ENGLER et VOLKAUSEN. — Amidobenzanilide. *Ber.* (1875), 34; *Bull. chim.*, XXIV, 306.
ERDMANN. — Bromisatine. Chlorisatine. *Journ. f. prakt. Chem.*, XIX, 321; XXIV, 1.
— Dérivés chlorés et bromés de l'isatine. *Journ. f. prakt. Chem.*, XXII.
— Dichlorindine. *Journ. f. prakt. Chem.*, XXII, 264.
— Dibromindine. *Journ. f. prakt. Chem.*, XXII, 265.
ERLENMEYER. — Formule théorique de l'acide urique. *Zeits f. Chem.*, XII, 176.
ERLENMEYER et LIPP. — Synthèse et eonstitution de la tyrosine. *Ber.* (1882), 1544; *Ann.* CCXIX, 161.
— Nitrile de l'acide α-phénylamidopropionique. *Ann.*, CCXIX, 187.
— Phényllactimide. *Ann.*, CCXIX, 206.
ERLENMEYER et PASSAVANT. — α-amidopropionitrile. *Ann.*, CC, 121.
— Nitro-α-imidopropionitrile. *Ann.*, CC, 131.
ESCALES. — Phénylhydrazine et acides sulfiniques. *Bull. chim.*, XLV, 600.

F

FAHLBERG et REMSEN. — Oxydation des sulfamides. *Ber.*, 469 (1879).
FAIRLEY. — Cyanoforme. *Chem. Soc. London* [2], II, 362 (1864).
FEHLING. — Formation du benzamide. *Ann.*, XXVIII, 48.
— Benzonitrile. *Ann.* XLIX, 91.
— Succinamide, acide succinamique, etc. *Ann.*, XLIX, 196.
— Succinimide. *Ann.*, XLIX, 198.
FENTON. — Urée chauffée avec du sodium. *Bull. chim.*, XXXVII, 549.
FEUERLEIN. — Phénylcyanamide. *Ber.* (1879), 1602.
FIELD. — Nitrobenzamide. *Ann.*, LXV, 45.
— Cuminamide *Ann.*, LXV, 45. Cumonitrile. *Ilid.*, 51.
FINCK. — Acide cyanique et urée. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVII, 495.
— Acide barbiturique. *Bull. chim.* (1865), IV, 225.
— Décomposition du pyvurile. *Rep. de chim. pure* (1862), 440.
FISCHER. — Dérivés azoïques de la rosaniline. *Ann.*, CXCIV, 250-268.
— Nitroso-acétanilide. *Ber.* (1876), 464; *Bull. chim.*, XXVI, 387.
— Dérivés azoïques de l'aniline. *Ann.*, CXC, 73.
— Triphénylacétonitrite. *Ann.*, CXCIV, 258.
— Action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide β-méthylurique. *Ber.*, XVII, 330.
— Acides uriques méthylés, *Ber.* (1884), 328, 1776.
— Acide β-diméthylurique. *Ber.*, XVII, 332, 335, 336, 1777, 1780, 1781.
— Méthylurée formée par réduction de la caffoline. *Ber.* (1881), 1908.
— Acide α-naphtylhydrazinepyruvique. *Ann*, CCXXXII, 236. *Bull. chim.*, XLVII, 226.
— Oxyphénylsulfocarbimide. *Journ. f. prakt Chem.* [2], XIX, 318.
— Chloroplatinate de diéthylhydrazinurée. *Bull. chim.*, XXVI, 363.
— Diéthylphényltétrazone. *Ann.*, CXCIX, 327.
— Acides tri et tétraméthyluriques. *Ber.*, XVII, 17821, 784.
— Trinitrohydrazobenzol. *Ann.*, CXC, 132.
— Hydrazophényléthyle. *Ann.*, CXCIX, 325. Hydrazines secondaires dissymétriques. *Ber.* 1587 (1875). *Ann.*, CXCIX, 308; CXC, 150.
— Paracrésylhydrazine. *Ber.* (1876), 890. Acides hydrazine-benzoiques. *Ber.* (1880), 679. Acide o-hydrazine-cinnamique. *Ber.* (1881), 478.
— Hydrazines et acides aldéhydiques ou acétoniques. *Bull. chim.*, XLIII. 574.
— Hydrazines, éthylhydrazine, phénylhydrazine et dérivés. *Ann.*, CXCIX, 283; CXC, 71 *Ber.* (1875), 1641.
— Diphénylhydrazine. *Ann.*, CXC, 174.
FISCHER et BESTHORN. — Urées trisubstituées et tétrasubstituées. *Ann.*, CCXII, 316, 321.
— Phénylhydrazine-sulfo-urée. *Ann.*, CCXII, 324.
FISCHER et EHRHARDT. — Azoéthylphényle. *Bull. chim.*, CXXX, 555.
FISCHER et HEPP. — Sur l'azophénine et l'induline. *Ber.*, XX, 2479; *Bull. chim.*, XLIX, 308, Formation de l'azophénine. *Ber.*, XXI, 676; *Bull. chim.*, L, 327.
— Chloroplatinate dérivé de l'α α-diméthylpyrrol et du chlorure de diazobenzol. *Ber.*, XIX; 2251-2260; *Bull. chim.*, XLVII, 641.
FISCHER et TAFEL. — Hydrazines de l'acide cinnamique. *Ann.*, CXXVII, 303 à 310; CCXXI, 280; *Bull. chim.*, XXXVI, 185; XL, 393 et 494; XLV, 458.
FISCHER et TROSCHKE. — Préparation du dibenzamide avec la Lophine. *Ber.*, XIII. 708.
FISCHER et WIMMER. — Azotoluène-résorcine *Ber.*, XX, 1577; *Bull. chim.*, XLIX, 210.
FISCHLI. — Amide bromotéréphtalique. *Ber.* (1879), 619.
FITTIG et BRÜCKNER. — Amide mésitylénique. *Ann.*, CXLVII.
FLECK. — Sulfocyanate de potasse. *Dingl. polyt. Journ*, CLXIX, 209.
FLEISCHER. — Ether éthyldisulfocyanique. *Ber.*, IV, 190; *Bull. Chim.*, XV, 193.
— Tétranitroazoxybenzol. *Ber.*, 992 (1876); *Bull. Chim.*, XXVII, 86.
— Acide disulfocyanique et ses sels. *Ber.*, IV, 190; *Bull. Chim.*, XV, 193. *Ann.* CLXXIX, 204.
— Dédoublement du sulfocyanate d'argent par l'eau. *Ann.* CLXXIX, 225.
— Sulfocyanate de mercure et d'ammonium. *Ann.*, CLXXIX, 225.
FLEISCHER et HANKE. — *Ber.*, 1293 (1877); *Bull. Chim.*, XXX, 80.
FLEISCHER et NEMES. — Diamidodiphénylurée. *Ber.* 1295 (1877).
FLEURY et HENRY. — Urée à 100 degrés, alcool et sulfure de carbone, *Comp. rend.*, LIV, 519.
FOSTER. — Acide acétoxybenzamique. *Bull. chim.*, 213 (1860).

FOURCROY. — Sur l'albumine végétale. *Ann. chim. et phys.*, III, 252.
— Acide urique. *Ann. chim. et phys.*, VII, 188; XVI, 115; XXX, 58. *Analyse d'un Mémoire de Pearson*, XXVII, 125.
FOURCROY et VAUQUELIN. — Urée. *Ann. chim. et phys.*, An VIII, XXXII, 86; *Ann. de Museum d'hist. nat.*, cahier 63.
— Acide urique. *Ann. chim. et phys.*, XXXII, 216; LVI, 258.
FRANCHIMONT. — Diméthylsuccinamide *Rec. des trav. des Pays-Bas*, IV, 201.
— Urée et anhydride azotique. *Rec. des Trav. des Pays-Bas*, III, 216.
— Diéthylurée. *Rec. de chim. des Pays-Bas*, II, 121.
FRANCKSEN. — Dipropylphénylurée. *Ber.*, 1224 (1884).
FRANKLAND. — Chaleur de combustion de l'acide hippurique. *Phil. Mag.* [4] XXXII, 182.
FRANKLAND et EVANS. — Action de l'acétate de zinc-éthyle sur le benzonitrile. *Soc. chim. Lond.*, XXXVII, 563.
FRANKLAND et KOLBE. — Cyanéthine. *Chem. Soc. quart. Jour.*, I, 69; *Ann.*, LXV, 269, 288.
— Cyanure d'éthyle. *Ann.* LXV, 269, 288.
FRANKLAND et LOUIS. — Cyanure de benzoyle. *Journ. Chem. Soc. Lond.*, 742 (1880).
FRANZ. — Acide uramidocaproïque. *Ber.*, VI, 1278.
— Leucyluréide. *Ber.*, 1278 (1873).
FRÉMY. — Origine de l'albumine. *Ann. chim. et phys.* [3], II, 463.
— Épidermose. *Ann. chim. et phys.* [3], XLVIII, 47.
FRÉMY et VALENCIENNES. — Émydine. *Compt. rend.*, XXXVIII, 472.
— Présence de la taurine chez les mollusques. *Ann. chim. et phys.* [3], L, 177.
— Ichtine. *Compt. rend.*, XXXVIII, 480, 528.
— Vitelline. *Compt. rend.*, XXXVIII, 472.
FRENTZEL. — Hexyl- et dihexylsulfo-urée. *Ber.*, 746 (1883).
FRERICHS. — Base dérivée du chlorure succinique et du benzanilide. *Ber.*, X, 1720.
FRERICHS et STÄDELER. — Tyrosine. *Jahr. f. Chem.*, 729 (1855); 702 (1856).
FREDJTAG. — Acide sulfocyanopropionique. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XX, 380.
FRIEDBURG. — Bibromure de benzonitrile. *Ann.* CLVIII, 19.
FRIEDEL et CRAFTS. — Emploi du chlorure d'aluminium dans la préparation du benzonitrile. *Ann. de chim. et phys.* [6], I, 528.
FRIEDLANDER. — Nitrile amidotoluylique. *Ber.*, XVII, 237.
FRIEDLANDER et MAHLY. — Nitrile amidotoluylique. *Ann.* CCXXXIX, 229. Nitrile acétamidotoluylique, 231.
FRIESS. — Azonitrométhylphényle. *Ber.*, CXXV. 212.
— Diphénylhydrazine-chlorure-cyanurique. *Bull. chim.*, XLVI, 563.
FRITZSCHE. — Hydrate d'acide urique. *Rap. annuel. de Berzélius*, 330 (1840).
— Combinaisons de l'acide urique avec les acides. *Ann.*, XXVIII, 332.
— Alloxane. *Journ. f. prakt. Chem.*, XIV, 237.
— Alloxantine. *Bull. chim. de Saint-Pétersbourg*, IV. 81.
— Muréxide. *Ann. Pogg.* XXXII, 316.
FRÖHDE. — Sulfocyanate de potasse. *Ann. Pogg.*, CXIX, 317.
— Réaction de la tyrosine. *Rép. chim. pure*, 376 (1860).
FRŒLICH. — Phtalylorthotoluide. *Ber.*, 2679 (1884).
FUNKE. — Cristaux du sang. *Zeitsch. f. ration. medic. von Heide et Pfeufer*, nouv. série, II, 199.

G

GABRIEL. — Substitution du cyanogène. *Ber.*, XIX, 2363; XX, 1193, 2501.
— Nitrile p-acétamido-α-toluylique. *Ber.*, XV, 836.
— Amide chloro-o-toluylique. *Ber.*, XX, 2234 et OHO, 2222.
— Amide p-nitro-α-toluylique. *Ber.*, XIV, 2342.
— Nitrile o-amido-o-toluylique. *Ber.*, XX, 2231.
— Dérivés du phtalimide. *Ber.*, XIII, 1684; XX, 2224; *Bull. chim.*, XXXVI, 45; XLIX, 206.
— Amides phtaliques substitués. *Ber.*, 2260 (1878).
— Nitriles des acides phénylacétiques amidés, *Ber.* (1881); 834 (1882).
— Di-iodoazobenzols. *Ber.*, 1407 (1876) *Bull. chim.*, XXVIII, 30.
— Dérivés azoiques de l'aniline. *Ber.*, 1638 (1879).
— Bromazoxybenzol- et iodobenzol. *Bul. chim.*, XXVIII, 30.
— p-Chlorophtalamide. *Ber.*, XI, 2260.
GABRIEL et MEYER. — o-Nitrobenzonitrille. *Ber.*, XIV, 2338.

GABRIEL et STEUDEMANN. — Amide p-amidohydrocinnamique. *Ber.*, XV, 844.
CAL. — HBr et cyanate d'éthyle. *Bull. chim.*, VI, 439 (1865).
GALLE. — Sulfamide de la tétréthylbenzine. *Ber*, 1745 (1883).
GASIOROWSKI et MERZ. — Formation du benzonitrile. *Ber.*, VIII, 918, 1002; X, 749.
— Nitrile diméthylbenzoïque. *Ber.*, XIII, 1012.
GASIOROWSKI et WAYSS. — Action des réducteurs sur les dérivés diazoïques. *Ber.*, XVIII, 685, *Bull. chim.*, XLV, 583.
GATTERMANN et SCHMIDT. — Éthylbenzamide. Amide p-toluylique. *Ber.*, XX, 120.
GAUTIER (A). — HBr,HI et acétonitrile. *Ann. de chim. et phys.* [4], XVII.
— Acétonitrile. *Bull. chim.* VIII, 284 (1867); IX, 2.
— Chlorhydrate de propionitrile. *Compt. rend.*, LXIII, 921.
— Méthylformamide. *Bull. chim.*, XI, 215 (1869).
— Isocyanate d'éthyle. *Bull. chim.*, XI, 220
— Combinaison du cyanure d'ethyle avec les hydracides. *Compt. rend.*, LXIII, 921.
— Cyanure d'éthyle. *Bull. chim.*, VIII, 284, IX, 2.
— Diacétamide. *Compt. rend.*, LXVIII (décemb. 1868).
— Pouvoir rotatoire de l'albumine. *Bull. chim.*, XIV et XXII.
— Coagulation de l'albumine. *Bull. chim.*, XXII, 51.
— Constitution des albumines et transformations. *Bull. chim.*, I, 196, 577, 597 (1885); II, 578.
GAY-LUSSAC. — Formation des cyanates. *Ann. de chim. et de phys.*, X, 113.
— Composition des fulminates. *Ann. de chim et de phys.*, XXV, 285.
GAY-LUSSAC et LIEBIG. — Fulminate d'argent. *Ann. de chim. el de phys.*, XXV, 285.
GEBHARDT. — Éthyl- et -diéhtylphénylurée. *Ber.*, 2095 (1884). Éthyldiphénylurée, 2093, 3039.
GELIN. — Sulfocyanate de potasse. *Ann. du Cons. des Arts et Métiers*, III, 50.
— Sulfocyanate d'ammoniaque (formation) *Journ. de Pharm.* [3], XXXIX, 95.
— Sulfocyanates métalliques, *Journ. de Pharm.* [3], XXXIX, 95.
GENZ. — Xylylurée. *Bull. chim.*, XII, 309 (1870).
GERHARDT. — Acétanilide. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVII, 328.
— Benzalinide. *Journ. de Phar.* [3], IX, 412; *Ann. de chim. et de phar.* [3], XXXVII, 327, LIII, 307 (1845).
— Chlorosuccinimide. *Compt. rend., des trav. de chim.*, 291 (1847).
— Oxanilide. *Journ. de Phar.*, [3], IX, 406.
— Acide allophanique. *Trait. chim. org.*, I, 416.
— Cuminamide. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVII, 331.
— Uréthane. *Compt. rend., des trav. de chim.*, 120 (1846).
— Hydromellon. *Compt. rend. des trav. de chim.*, 24 (1845); 104 (1850).
— Uréides. *Trait. de chim.*, IV, 883.
— Acide cyamélurique. *Traité de chim. organ.*, IV, 892.
— Phénylformamide. *Journ. de Pharm.*, [3]. IX, 409
— Poliène. *Trait. de ch. organ.*, I, 464.
— Murexane. *Traité de chim. organ.*, I, 517.
GERHARDT et CHIOZZA. — Dibenzanilide. *Compt. rend.*, XXXVII, 90 (1853); XLVI, 137.
— Benzamide-mercurique. *Traité de chim.*, III, 271.
— Trisuccino-diamide. *Traité de chim. organ.*, II, 957.
— Cuminamide. *Ann. de chim. et de phys.*, XLVI, 151. Ses dérivés: Cumonitrile. *Ibid.*
GERHARDT et DRION. — Parachlorobenzamide. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLV, 102.
GERLICH. — Sodium-benzoyl-cyanamide. *Bull. chim.* XXVIII, 113.
— Dibenzoyldicyanodiamide. *Bull. chim.*, XXVIII, 113.
— Pseudotriphénylmélamide. XXVIII, 113.
— Pseudotriphénylmélamine et dérivés de la mélamine. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XII, 270; *Bull. chim.*, XXVIII, 113.
GERSON. — Acide-α-naphtalidique. *Ber.*, XIX, 2968.
GESSNER. — Dérivé bromonaphtalique-sulfonique. *Ber.*, 1504 (1876).
— Acide naphtaline-sulfinique. *Ber.*, 1500 (1876).
GEUTHER et BEILSTEIN. — Paramine. *Ann.*, CVIII, 88.
— Cyanamide. *Ann.*, CVIII, 193.
GIBBS. — Acide urique, azotite alcalin et acide sulfurique. *Bull. chim.*, XIII, 282 (1870).
— Purification de l'acide urique. *Bull. chim.*, XIII, 171 (1870).
GIRARD et WILLM. — Tétraphénylurée. *Bull. chim.*, XXV, 252 (1876).
GIRARDIN. — Industrie de l'indigo. *Traité de chim. technol.*, II, 604.
GLADSTONE. — Formation d'urée avec les fulminates. *Ann.*, LXVI, 1.
— Sulfocyanates obtenus par décomposition des fulminates. *Ann.*, LXVI, 1.
— Fulminate de cuivre et d'ammoniaque. *Ann.* LXVI, 1.

GLAZER. — Formation d'azobenzol. *Ann.*, CXLII, 364. *Bull. chim.*, IX, 374.
GLUTZ. — Sulfocyanéthylène-sulfine. *Ann.* CLIII, 313. *Bull. chim.*, XII, 138, XIV, 156.
— Sulfo-urée. *Bull. chim.*, XIV, 159.
GMELIN. — Acide allophanique. *Ann.*, X, 266.
— Hydromellon. *Ann.*, XV, 252.
— Taurine. *Recherches sur la digestion* (Trad. fran.) 1829.
— Coagulation de l'albumine. *Handb. der. Chem.*, 3e édit. II, 1053.
GOBLEY. — Vitelline. *Journ. pharm.* [3], IX, 19.
GOLDSCHMID. — M-azotoluène. *Ber.*, 1624 (1878).
GOLDSCHMIDT et HOLM. — Amidophénylhydrazine. *Ber.*, XXI, 1016. *Bull. chim.* L. 185.
GOLDSCHMIDT et SCHULHOP. — Camphylbenzamide. *Ber.*, XIX, 711.
GORUP-BESANEZ. — Urée et ozone. *Bull. chim.*, 421 (1863).
— Épidermose. *Ann.*, LXI, 99.
GOSLICH. — Amide de l'acide tribromophénylsulfonique. *Ber.*, 1862 (1876). *Ann.*, CLXXX et CLXXXVI.
GOSSMANN. — Préparation du benzonitrile avec l'acide hippurique. *Ann. de chim. et de phys.* [3] XLIX, 374.
GOSSMANN et SCHERER. — Préparation de l'arachidamide. *Ann.*, XCVII, 262.
GOTTLIEB. Acide citraconamique. *Ann.*, LXXVII, 215.
— Amides itaconiques. *Ann.*, LXXVII, 265; LXXVIII, 242.
GOWAN. — Trichlorométylsulfonyl-sulfo-urée ; bromure de sulfo-urée. *Bull. chim.*, XLIX, 130
GRÉGORY. — Acide urique. *Phil. Magaz.*, XVIII, 550 ; XXIV, 186.
— Thionurate de zinc *Compt. rend. des trav. de chim.*, 118 (1845).
— Murexide. *Rev. scient.* II, 19 (1840), *Ann.*, XXXIII, 334.
— Benzimide. *Compt. rend. des trav. de chim.*, 307 (1845).
GRETHEN. — Acétanilides nitrés. *Bull. chim.*, XXVII, 130.
GRÉTILLAT. — Éthylène dibenzoyl-anilide. *Jahresb.*, 698 (1873).
GRIESS. — Action de l'acide nitreux sur les acides amidobenzoïques. *Ann.*, CXIII, 334, CXVII, 1 ; CXX, 125 ; CXXXV, 12.
— Cyanamide et acide amidobenzoïque. *Ber.*, 575 (1874).
— Décomposition de l'acide anthranilique. *Rép. de chim. pure.*, 271 (1861).
— Formule de l'acide anthranilique. *Rép. de chim. pure*, 271 (1861).
— Action du cyanogène sur l'acide anthranilique. *Bull. chim.*, XII, 250 (1870).
— Décomposition des sulfates diazobenzoïques par le phénol. *Ber.*, XXI, 978. *Bull. chim.* L. 52.
— Diazobenzolimide chauffé avec l'acide chlorhydrique. *Ber.*, XIX, 313. *Bull. chim.* XLVII, 973.
— Acide nitroxybenzuramique. *Ber. V.* 192, *Bull. chim.*, XVII, 416 (1872).
— Acide oxybenzuramique. *Zeits. f. Chem.* nouv. sér., IV, 389. *Ber.*, II. 47, 434. *Bull. chim.*, XI, 63 (1869) ; XII, 294 ; XIII, 248.
— Acide éthyl-oxybenzuramique. *Journ. f. prakt. Chem.* V. 453. *Bull. chim.*, XVII, 338 (1872).
— Acide dioxybenzuramique. *Zeits. f. Chem.*, 389, 650 (1868). *Ber.*, 47, 434, (1869). *Journ. f. prakt. Chem.* [2], I, 233 ; IV, 293 ; V, 192, 453.
— Acide oxyhippurique. *Ber.*, 190 (1868).
— Acide phénolazobenzoïque. *Ber.*, 2033 (1881).
— Acide m-uramidobenzoïque (formation de l') *Ber.*, II, 47.
— Acide p-uramidobenzoïque. *Ber.*, V, 855.
— Acide uréthane-benzoïque. *Ber.*, 796 (1876).
— Acide diazohippurique. *Zeits. f. Ch.*, 27 (1862).
— Acides azobenzoïques et hydrazobenzoïques. *Bull. chim.*, XXX, 280 (1864) II, 378.
— Acide p-diazobenzoïque. *Bull. chim.*, V, 128.
— Acide diazoamidobenzoïque. *Bull. chim* VI, 403 (1866).
— Acide m-diazotriazobenzoïque. *Ber.*, XXI, 1559. *Bull,, chim.*, L, 415.
— Acide azobenzol o-phénol-sulfonique. *Ber.*, 2194 (1878).
— Acide triazonaphtolsulfonique. *Bull. chim.*, XLVIII, 411.
— Amide oxybenzoïque. *Zeils. f. Chem.* [2] II, 1.
— Amide β-amido-m-nitrobenzoïque. *Bull. chim.*, XXXII, 446.
— m-Amidodiazobenzolimide. *Ber.*, XVIII, 960, *Bull. chim.*, XLVI, 85.
— Azo-imidobenzol. *Ber.*, 2195 (1882).
— Chloroplatinate de diazobenzol. *Ann.*, CXXXVII, 60.
— Nitrile m-chlorobenzoïque. *Ber.*, II, 370.
— Nitrile m-iodobenzoïque. *Ber.*, II, 370.
— Nitrobenzoylurée. *Ber.*, VIII, 221. *Bull. chim.*, XXV, 23.

GRIESS. — Sur les diazoïques. *Ann.*, CXIII, 217.
— Diazophénol. *Ann.*, CXIII, 201. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LVII, 226.
— Oxyazobenzol. *Ann.*, CLIV, 211.
— Diazoamidobenzol. *Ann.*, CXIII, 334, suppl., C, I, 100; CXXI, 258. *Rép. chim.* 359 (1861); 281 (1862).
— Phénol-bidiazobenzol. *Bull. chim.*, VI, 78.
— Phénolbidiazobenzine et composés analogues. *Ber.*, 628 (1876).
— Uramidodinitrophénol et composés analogues. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], V, 1.
GRIESS et FRIESWELL. — Diazoamidobenzol. *Bull. chim.*, L, 181.
GRIMAUX. — Dibromacétamide. *Bull. chim.*, XXII, 22.
— Recherches synthétiques sur la série urique. *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris.* (1877).
— Constitution de l'asparagine. *Bull. chim.*, 353 (1875).
— Urée et anhydride aspartique à 125 degrés. *Bull. chim.*, XLII, 156.
— Urée chauffée avec l'anhydride phtalique. *Bull. chim.* XXV, 241.
— Acide oxalurique. *Bull. chim.*, XXI, 107.
— Acide barbiturique. *Bull. chim.*, XXXI, 146 (1879).
— Uréides pyruviques. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XI, 358.
— Acide malyluréique. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XI, 358.
— Anhydrides d'acides bibasiques et urée. *Bull. chim.*, XXV, 241 (1876).
— Formation du cyanurate d'oxaméthane. *Bull. chim.*, XXI, 153.
— Méthylsalicylamide. *Bull. chim.*, XIII, 25 (1870).
— Nitriles oxygénés. *Bull. chim.*, XIII, 27.
— Colloïde synthétique. *Bull. chim.*, I, 49 (1879).
— Uréides pyruviques. *Ann. chim. et phys.* [5], XI, 373.
— Cyanurate d'oxaméthane et eau de chaux ou de baryte à l'ébullition. *Bull. chim.*, XXI, 153 et 195.
GRIMAUX et VOGT. — Urée et oxalate d'éthyle à 105 et 110 degrés. *Bull. chim.*, XVI, 3 (1871).
GRODZKI. — Formation d'éthyldisulfocarlamate de diéthylamine. *Ber.*, XIV, 2756.
— Triéthylsufo-urée. *Bull. chim.*, XXXVII, 317.
— Tétréthylsulfo-urée. *Bull. chim.*, XXXVII, 317.
GROEBE. — Carbazol. *Bull. chim.*, XXII, 86.
GROEBE et KNECHT. — Phényl-naphtyl-carbazol et dérivés. *Ann.*, CCII, 1.
GROS-RENAUD. — Sur le carmin d'indigo. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, XXIV, 343.
GROTE (K). — Tartramide. *Ann.*, CXXX, 202. *Bull. chim.*, II, 462 (1864).
GRUNE. — Acide anhydro-diazo-hémipinique. *Bull. chim.*, XLVII, 710.
GUARESCHI. — Phénol et acétamide. *Bull. chim.*, XX, 464.
— Benzonitrile. *Gaz. chim. ital.*, IV, 22.
— Benzamide chauffé avec le phénol. *Ann.*, CLXXI, 141.
— Action du chlore, du brome et de l'iode sur l'asparagine. *Bull. chim.*, XXVII, 25.
GUCKELBERGER. — Valéronitrile. *Ann.*, LXIV, 76.
— Action des oxydants sur l'albumine. *Ann.* LXIV, 39.
GUITERMANN. — Azotoluène. *Bull. chim.*, XLVIII, 732.
GUMPERT. — Préparation du dibenzamide. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXX, 87.
— Benzimidobenzamide. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXX, 89.
GURKE. — Acétanilides bromés. *Ber.*, 1144 (1875). *Bull. chim.*, XXX, 327.

H

HAAG. — Cyanodiamides primaires. *Ann.*, CXXIII, 22; XLVI. *Ann. chim. et phys.*, LXV, 356.
HABERMANN. — Glutimide. *Ann.*, CLXXIX, 251.
HALLER. — Substitution du cyanogène. *Compt. rend.*, XCV, 142; *Bull. chim.*, XLIX, 31.
HALLER et ARTH. — Substitution du cyanogène. *Compt. rend.*, CV, 280.
HALLER et HELD. — Préparation de l'acétyl-cyanacétate de méthyle. *Bull. chim.*, XLIX, 245.
HALLMANN. — Réducteurs et azonitroéthyl-m-nitrophényle. *Ber.*, 389 (1876). *Bull. chim.*, XXVI, 368.
— Diméthylbenzamide. *Bull. chim.*, XXVII, 133.
HARDY. — Action de Br et de I sur l'acide urique. *Bull. chim.*, I, 445 (1864).
— Formation d'alloxane. *Bull. chim.*, I, 445.
— Murexide. *Mém. cité.*
HANTSCH. — Paradiazophénol. *Journ. f. prak. Chem.* [2], XXII, 461.

HAUSHOFER. — Cristallisation du dicyan-diamide. *Zeits. Kryst.*, III, 73 (1878).
— α-phénylimidopropionitrile. *Jahresb.*, 482 (1883).
— Cristallisation de l'éthylglycollamide. *Jahresb.*, 362 (1882).
HEAD. — Formation du benzamide. *Rép. de chim. pure*, 469 (1862).
HEIM. — Formation du benzonitrile. *Ber.*, XVI, 1771.
HEINGELMANN. — Amide bromophényl-m-disulfonique. *Ann.*, CLXXXVIII.
HEINTZ. — Glycolamide et dérivés. *Ann.*, CXXIII, 315; CXXIX, 27. *Bull. chim.*, 212 (1863).
— Amide diglycollamidique. *Ann.*, CXLVIII, 177.
— Acide diglycollamique. *Ann.*, CXXVIII, nouv. sér , LII, 129. *Bull. chim.*, II, 143 (1864).
— Acide diglycollamidique et dérivés. *Ann.*, CXXIV, 297, nouv sér., XLVIII, et CXXXVI, 213; CXLV, 214. *Bull. chim.*, 330 (1863); II, 145 (1864); V, 377 (1866).
— Diglycollimide. *Ann.*, nouv. sér., LII.
— Combinaison du glycollamide. *Ann.*, CXXIII, 315.
— Lactylurée. *Bull. chim.*, XXI, 352 (1874).
— Acide sulfocyanacétique. *Ann.*, CXXXVI, 225. *Bull. chim.*, VI, 37.
— Formation d'hydantoïne. *Ann.*, CXXXIII, 65.
— Saccharamide. *Ann. Poggen.*, CVI, 93. *Rép. chim. pure*, 309 (1859).
— Acide sénévolacétique (Formation). *Ann.*, CXXXVI, 232.
— Sels d'urée. *Ann.* CXCVIII, 91, CCII, 264.
— Caséine. *Lehrb. der Zoochemie*, 691.
HELD. — Éther éthylcyanométhylacétoacétique. *Bull. chim.*, XLI, 331.
— Éther éthylcyanoéthylacétique. *Ibid.*, 330.
HEMILIAN et SILBERSTEIN. — Acétamidotriphénylméthane. *Ber.*, XVII, 744.
HENEFELD. — Sur l'albumine. *Jour. f. prakt. Chem.*, IX, 29.
HENKE. — Combinaisons métalliques du benzonitrile. *Ann.*, CVI, 284.
— Combinaisons du propionitrile. *Ann.*, CVI, 280.
— Combinaison des chlorures métalliques et du capronitrile. *Ann.*, CVI, 284.
— Cyanamide. *Ann.*, CVI, 286.
HENNEBERG. — Acide cyamélurique. *Ann.*, LXXIII, 228.
HENNINGER. — Des uréides. *Thèse de la Fac. de méd. de Paris* (1878).
— Acides parabanique, méthylparabanique et dérivés. *Thèse des uréides*, Paris, 1878.
— Action des ferments sur les matières albuminoïdes. *Thèse*, Paris, 1878.
— Peptones. *Thèse*, 1878.
HENTSCHELL. — Synthèse de l'urée. *Ber.*, 1286 (1884).
— Diphénylurée (synthèse de la), *Journ. f. prak. Chem.* [2], XXVII, 498.
HENRY. — Urée et sulfure de carbone. *Compt. rend.*, LIV, 519.
— Sulfocyanate d'éthyle. *Bull. chim.*, VII, 85.
— Trisulfocyanate d'éthyle. *Bull. chim.*, XIII, 427 (1870).
— Sulfocyanate de benzyle. *Bull. chim.*, XIII, 427.
— Formation de sulfocyanate d'ammoniaque dans la destruction des matières organiques par l'acide sulfurique. *Journ. de chim. med.*, XXI, 391.
HENRY (fils). Sulfocyanate d'amyle. *Ann. chim. et phys.* [3], XXV, 248.
— Sulfocyanate de propargyle. *Ber.*, 728 (1873).
— Oxalurate d'éthyle. *Bull. chim.*, XVI, 270 (1871).
— Éther α-chlorallylsulfocyanique. *Compt. rend.*, XCV, 849.
— Urée et acides bibasiques. *Ber.*, IV, 644 (1871).
— Acétoxyacétonitrile. *Compt. rend.*, CII, 768 (1886).
— Point d'ébullition de l'acétoxyl-propionitrile. *Bull. chim.*, XLVI, 62.
— Transformation de l'acétamide en acétonitrile par le persulfure de phosphore. *Compt. rend.*, LXVIII, 1273.
— Action du perchlorure de phosphore sur le salicylamide. *Bull. chim.*, XIII, 252 (1870).
— Pentasulfure de phosphore et oxamide. *Bull. chim.*, XIII, 144.
— Chlorobenzonitrile. *Ber.*, II, 492.
HEPP. — Azophénétol. *Bull. chim.*, XXX, 203.
— Chloréthylidène-diacétamide. *Ber.*, X (1651).
HEPP et SPIESS. — Méthylènedibenzamide. *Bull. chim.*, XXVII, 509. Trichloréthylidènedibenzamide. *Ibid.* XXVI, 563.
— Phénylacétamide et trichloréthylidènediphénylacétamide. *Ber.*, X, 1650-1651.
HÉRAPATH. — De l'albumine. *Journ. de pharm.*, XXI, 35.
HERMANN. — Réduction de l'acide hippurique. *Ann.*, CXXXIII, 335.
HERMÈS. — Formation de l'acide sulfocyanique. *Bull. chim.* [2], VII, 154.
— Sulfocyanate de glucinium. Sulfocyanate de lithium, etc. *Bull. chim.*, VII, 156 (1867).
HERROUN. — Synthèse de l'urée. *Bull. chim.*, XXXVIII, 410.

Hervy. — Histoire de l'indigo. *Journ. de pharm.*, XXVI, 290.
Herzog. — Acide hydantoïque et sels. *Ann.*, CXXXVI, 278, *Bull. chim.*, VI, 146 (1866).
Hesse. — Acétonitrile. *Ann.*, CX, 202; XXXIV.
Hessert. — Phtalanilide. *Ber.*, 1445 (1877).
Heumann. — Dichlorazobenzol. *Bull. chim.*, XIX, 126.
Heumann et Mentha. — Chlorazobenzol. *Bull. chim.*, XLVIII, 336.
Heumann et Œconomidès. — *Idem. Ber.*, XX, 904, *Bull. chim.*, XLVIII, 554.
Hinterberger. — Tyrosine. *Ann.*, LXII, 72.
Hjelt. — Diamide camphoronique. *Ber.*, 796 (1880).
Hlasiwetz. — Action de l'eau surchauffée sur l'acide urique. *Ann.*, CIII, 200.
— Acide isopurpurique (et composés). *Ann.*, CX, 289.
— Parabanate d'urée. *Jahresb.*, 699 (1856).
Hlasiwetz et Kachler. — Acides sulfocarbamiques. *Ann.*, CLXVI, 137. Composés thiuramiques.
Hobrecker. — Acétanilides nitrés. *Ber.*, 920 (1872).
— Diphénylsulfo-urée (formation de la). *Bull. chim.*, XIV, 528.
Hœglund. — Sulfocyanate d'erbium. *Bull. chim.*, XVIII, 1981.
Hoff. — Dibromacétonitrile. *Ber.*, VII, 1571.
Hoeferichtes. — Cyanure de trichloracétyle. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XX, 196.
Hofmann. — Sur l'albumine. *Ann.*, XLVI, 118.
— Acétamide et hydroxylamine. *Bull. chim.*, XLVIII, 655.
— Dérivé du chloracétamide *Ber.*, XVIII, 2734, *Bull. chim.*, XLVI, 359.
— Acétobromanide. *Ber.*, 2725 (1881), 407 (1882).
— Chlorométhylacétyluréide. *Ber.*, XVIII, 2735.
— Benzonitrile (formation). *Compt. rend.*, LXIV, 388; LV, 805.
— Bromisatine et potasse fondante. *Ann.*, LIII, 11.
— Butyrylpropyluréide, Caproyluréide et autres uréides. *Ber.*, 757 (1882).
— Isobutylacétyluréide. *Ber.*, XV, 758.
— Méthylacétyluréide. *Ber.*, XIV, 2725, 2775, et 409 (1882).
— Éthylène-dibenzamide. *Ber.*, V, 246.
— Diéthyloxamide. *Compt. rend.*, LII, 902.
— Oxanilide. *Ann.*, LXV, 56; LXXIII, 181; LXXIV, 35.
— Formothiamide, Formothianilide. *Ber.*, 338 (1878); 1095 (1877). *Bull. chim.*, XXX, 446.
— Solidification du benzonitrile. *Jahresb.*, 235 (1862).
— Formanide. *Compt. rend.*, LVI, 328. *Bull. chim.*, 207 (1863). *Bull. chim.*, XXXVIII, 399.
— Phénylformanide. *Ann.* CXLII, 121. *Bull. chim.*, IX, 434 (1868). Phénylformanide et perchlorure de phosphore. *Compt. rend.*, LXII, 729.
— Naphtylformanide. *Bull. chim.*, X, 480 (1868).
— Phénylsulfocarbimide. *Ann. chim. et phys.* [3], LIV, 202. *Ber.*, 452 (1869). *Bull. chim.*, XIII, 154.
— Action des acides sur les sulfocarbimides. *Ber.*, III, 770.
— Acide sulfocyanique et hydrogène. *Ber. Acad.* 465 (1868).
— Sulfo-urées substituées. *Ann. chim. et phys.* [3], LIV. *Bull. chim.*, XIII, 511; XIV, 161.
— Sulfocarbimides. *Ann. chim. et phys.* [3], LIV, 200, *Compt. rend.*, LXVI, 132; LXVII, 925, 976. *Ber.*, CXXII, 364, 366.
— Sulfo-urées substituées. *Ann. chim. et phys.* [3], LIV, 200. *Bull. chim.*, XIII, 512, XIV, 161.
— Diphénylbenzamide. *Ann.*, CXXXII, 166.
— Acide phénylsulfocarbamique. *Bull. chim.*, XII, 366; XIV, 390.
— Cyanate de phényle. *Ann. chim. et phys.* [3], XXVIII, 438.
— Diphénylallophanates. *Ber.*, IV, 240. *Bull. chim.*, XV, 195.
— Cyanure de naphtyle. *Compt. rend.*, LXIV, 387; LXVI, 473; LXVII, 547.
— Phényloxamides. *Quart. Journ. of. the Chem. Soc.* Janvier 1850.
— Phénylcarbamides, phénylcarbamates alcooliques. *Ann.*, LVII, 265; LXX, 129. *Ann. chim. et phys.* [3], XXVIII, 439; LIV, 197. *Ber.*, IV, 246. *Bull. chim.*, XV, 196.
— Sulfo-urée et oxydes métalliques. *Bull. chim.*, XIII, 511.
— Synthèse de l'essence de cochléaria officinal. *Bull. chim.*, XXII, 364.
— Urées composées. *Ann. chim. et phys.* [3], CLXI, 377. *Ann.*, LVII, 265. (1846). *Bull. chim.* XIII, 511.
— Urée et éther cyaniques. *Compt. rendu*, LII, 1011.
— Urée et alcools. *Ber.*, IV, 262. *Bull. chim.*, XV, 197.
— Préparation du valéramide. *Ber.*, 977 (1882).
— Sulfocyanate d'argent. *Jahresb. f. Chem.*, 653 (1863).
— Sulfocyanate de méthyle. *Ber.*, 1349 (1880).

HOFMANN. — Sulfocyanacétate d'éthylène-diamine. *Ber.*, 245 (1872).
— Sur le biuret et les combinaisons analogues. *Rev.*, IV, 262.
— Biuret (purification du). *Bull. chim.*, XV, 197.
— Mélanoxamide. *Chem. Soc. quart. Journ.*, II, 307.
— Phénylbiuret. *Ber.*, IV, 246, 362. *Bull. chim.*, XV, 197, 199.
— Tétracrésylmélamine. *Bull. chim.*, XXIV, 75.
— Dioxyméthylacétylurée diéthylique. *Ber.*, XVIII, 2736.
— Diméthylamméline. *Ber.*, XVIII, 2770. *Diets*, 2776.
— α-toluylanilide. *Ber.*, XIII, 1225.
— Phénylsulfo-urée. *Ann. chim et phys.* [3], LIV, 200.
— Formation de triphénylcyanuramide. *Ber.*, III, 264. *Bull. chim.*, XIV, 162.
— Dicyanate de phényle. *Bull. chim.*, XV, 195.
— Dicyanodiamide. *Bull. chim.*, XIII, 511.
— Action du brome sur l'œnanthylamide. *Ber.*, 759, 771 (1882).
— Éthylate de soude et cyanate d'éthyle. *Ann. chim. et phys.* [3], LII, 502.
— Amide hydrocinnamique. *Ber.*, XVIII, 2740. Nitrile. *Ber.*, VII, 520.
— Éther crotonylisosulfocyanique. *Bull. chim.*, XXII, 336.
— Éther éthysulfocyanique. *Ber.*, I, 184.
— Éthylcyanamide. *Bull. chim.*, XIV, 161.
HOFMANN et GEYGER. — Diamidobenzol. *Ber.*, V, 472. *Bull. chim.*, XVIII, 279.
— Indulines. *Ber.*, 472 (1872).
— Dérivés de l'azoxybenzol. *Bull. chim.*, XIX, 128
HOFMANN et KÖNIGS. — Tétrahydroquinoléine-urée. *Ber.*, 733 (1883).
HOFMANN et OLSHAUSEN. — Cyanurate de phényle. *Compt. rend.*, LXX, 1013. *Bull. chim.*, XIV, 164.
HOFMEISTER. — Acides carbamiques. *Ber.*, CXXVII, 86.
— Propriétés de la taurine. *Ann.*, CXCII, 362.
HOLLEMANN. — Amide p-toluylique. *Rec. des Pays-Bas.*, VI, 78.
HOMOLKA. — Préparation et propriétés de l'acide o-azoxybenzoïque. *Bull. chim.*, XLV, 203
HOOGEWERFF et DORP. — Phénylacétamide. *Rec. des Pays-Bas*, V, 252.
HORBACZEWSKI. — Urée et glycocole. *Monats. f. Chem.*, III, 796.
— Formation d'acide urique. *Bull. chim.*, XXXIX, 457.
HORSTMANN. — Dissociation du carbamate d'ammoniaque. *Ber.*, 1682 (1876). *Ann.* CLXXXVII, 48. *Bull. chim.*, 466, XXVIII.
HÖTTE. — Action réciproque de la phénylhydrazine et des anhydrides des acides bibasiques. *Bull. chim.*, XLIII, 532.
HOTTER. — Phénylacéturates. *Ber.*, XX, 84.
HOW. — Acide coménamique. *Ann.*, LXXV, 65. *Ed. Phil. Trans.* [2], XX, 255; I, 212.
HRUSCHAUER. — Albumine. *Ann.*, XLVI, 348.
HÜBNER. — Cyanure d'isovaléryle. *Ann.*, CXXXI, 74.
— Nitrile monobromopyruvique. *Ann.*, CXXXI, 68.
— Amide dibromobenzoïque. *Ann.*, CCXXII, 184.
— Dérivé nitré du succinanile. *Ann.*, CCIX, 374.
— Amide et anilide dichorobenzoïque. *Ann.*, CCXXII, 203, 941.
— Dinitro-oxanilide. *Ann.*, CCIX, 369.
— Anhydroxanilide. *Ann.*, CCIX, 370.
— Carbométamidotétra-imidobenzol. *Ber.*, 1719 (1877).
— Carboparamidotétra-imidobenzol. *Ber.*, 1718 (1877).
— Trichloréthylidène-diacétamide. *Zeit. f. Chem.*, 712 (1871).
— Bromure cyanacétique. *Ann.*, CXXXI, 66.
— Benzoyl-m-nitro-p-toluide. *Ann.*, CCVIII, 311.
— Benzoylchloranilide. *Ann.*, CCXXII, 194.
— P-nitrobenzolchloranilide. *Ann.*, CCXXII, 194.
— Amides benzoïques bromés. *Ber.*, X, 1707. Benzoyliodanilide. *Ber.*, 1707, 1718.
— Benzonitranilides. *Ann.*, CCVIII.
— Préparation du Benzanilide. *Ann.*, CCVIII, 291.
HÜBNER et FRERICHS. — Base dérivant de l'iodure de cyanogène et de l'o-phénylène-diamine *Bull. chim.*, XXVII, 131.
— Benzanilide et chlorure de succinyle. *Ber.*, 1720 (1877).
HÜBNER et MEARS. — Benzanilides nitrés. *Ber.*, 774 (1876). *Ber.*, CXXVII, 130.
HÜBNER et SCHWARTZ. — *Idem.*, *Ber.*, 1707 (1877).
HÜBNER, RETSCHY, STÖVER et SENNEVALD. — Dérivés amidés du benzanilide. *Ber.*, 798, 1128; 775 (1876). *Bull chim.*, XX, 513; XXVII, 130.

HÜBNER et RUDOLF. — Acétanilide nitré. *Bull. chim.*, XXV, 268.
HÜBNER et RETSCHY. — Acétatanilide nitré-bromé. *Ber.*, (1876), 796.
HÜBNER et STÖVER. — Benzanilides nitrés. *Ber.*, 463, 1314 (1874); *Bull. chim.*, XXII, 303; XXIII, 558.
HÜBNER et WADENBERG. — Amide β-amido-m-nitrobenzoïque. *Ber.*, 1219 (1879).
HUFNER et BARTH. — Constititution de la tyrosine. *Zeits. f. Chem.*, 391, 704; VI, 113 (1868).
HUHN. — Carbophényl-p-tolylimides. *Ber.*, XIX, 2407. *Bull. chim.* XLVII, 330.
— α-carbodinaphtylimide. *Bull. chim.*, XLVII, 329.
HULL. — Sulfocyanate de cuivre. *Ann.*, LXXVI, 93.
HUMANN. — Carbamate d'amyle. *Ann. chim. et phys.* [3], XLIV, 340.
HUNT. — Gélatine. *Americ. Journ. of science*, 74 (1848).
HUPPERT et DOGIEL. — Biuret. *Zeits. f. Chem.*, 661 (1867). *Bull. chim.*, X, 32.

I

ILJÉKO. — Caséine, *Ann.*, LXIII, 264.

J

JACOBSEN. — Action du chloral sur les amides. *Ann.*, CXXXI. 243.
— Amides isocyméniques. *Ber.*, 429 (1879).
— Dichloréthylène-urée. *Bull. chim.*, XV, 216.
— Hémellitolsulfamide. *Bull. chim.*, XXXIX, 127.
— Amide mésitylénique. *Ber.*, XIV, 2111.
— Sufamide de l'o-xylène bromé. *Ber.*, 2372 (1884).
— Sufamides du m-xylène. *Ber.*, 1760.
JACOBSEN et LEDDERBOGE. — Acide azoxylène-disulfonique. *Ber.*, 193 (1883).
JACSON-ROLFE. — Amide p-bromobenzoïque. *Amér.*, IX, 87.
JACKSON et WITHE. Nitriles bromo-α-toluyliques. *Amér.*, II, 316. *Jahresb.* (1880), 482.
JACOBY. — Capramidoxime-chloral *Bull. chim.*, XLVI, 666.
JACQUEMIN et SCHLAGDENHAUFFEN. — Hippuramide. *Compt. rend.*, XLV, 1011.
— Hippurate de méthyle. *Compt. rend.*, XLV, 1011.
JÆGER. Acide imidophényl- et imidocrésyl-carbamine-thioglycolique. *Bull. chim.*, XXXI, 281.
— Acide phénylsulfhydantoïque. *Ber.*, 1588 (1879).
— P-Azophénol, p-Dioxyazobenzol. *Bull. chim.*, XXVI, 296.
JAFFÉ. — Acide p-nitrohippurique. *Ber.*, VII, 1673.
— Acide tyrosine-hydantoïque. *Ber.* 1389 (1883).
JAHN. — Isopropylsulfo-urée. *Ber.*, 1290 (1882).
— Octylsulfo-urée. *Ber.*, VIII, 804.
JAMES. — Sulfocyanacétate de potasse. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XX, 35.
— Diméthyltaurine. *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXI, 416.
— Éthyltaurine. *Ibid.*, 414.
— Diéthyltaurine. *Ibid*, 417.
JAMIESON. — Acide sulfomélanurique et sels. *Ann.*, LIX, 339.
JANNASCH. — Amide trichlorobenzoïque. *Ann.*, CXLII, 301. *Bull. chim.*, IX, 229.
JANOVSKI et K. REIMANN. — Substitution bromée du p-azotoluène. *Ber.*, XXI, 1213. *Bull. chim*, L, 185.
JAZUKOWITSCH. — Synthèse de l'acide hippurique. *Zeits f. Chem*, nouv. série, III, 466.
— Chloralacétylurée. *Bull. chim.*, X, 252.
— Acide acéturique. *Zeits. f. Chem.* (1868) 79.
JEANJEAN. — Action de AzH^3 sur les éthers sulfocyaniques. *Compt. rend.*, LV, 330.
JENSSEN. — Acide dibromo-p-azotoluene-diorthosulfonique. *Ann.*, CLXXII, 234.
JOLIN. — Acides bromo-naphtaline-sulfoniques. *Bull. chim.*, XXVIII, 514.
JONES (B). — Vitelline. *Ann.*, XL, 67.
— Sur l'albumine végétale. *Ann.*, XL, 66.
— Analyse de l'albumine. *Ann.*, XL, 65.
JUDSON. — Trichloracétanilide. *Bull. chim.*, XIV. 391.
— Trichlorobutyramide. *Ber.*, III, 788.
JUST. — Chlorure de benzoyl-toluidimide. *Ber.*, XIX, 980, 982.

K

KALCKOFF. — Dérivés amidés de l'acide anhydro-o-amidophénylglycolique. *Ber.*, 374 (1883).
— P-Oxyphénylsulfo-urée. *Ber.*, 374 (1888).
— Acétoxy-phénylsénévol. *Ber.*, 1851 (1883).
— Oxyphénylurées. *Ber.*, 374 (1883).
— Phényl-oxyphénylsulfo-urées et composés analogues. *Ber.*, 386, 1829, 1830 (1883).
KAUDER. — Dérivé dichloré de l'acide maléinanilique. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXXI, 17.
KAUFMANN. — Éthyltriphénylurée. *Ber.*, 2185 (1881).
KEKULÉ. — Amide chlorobenzoïque. *Ann.*, CXVII.
— Formation de benzamide. *Ber.*, 113 (1873).
— Paradichlorobenzamide. *Ann.*, nouv. série, XLV, 145.
— Acide cyanurique et dérivés. *Ann.*, CI, 200; CV, 279. *Ann.. chim. et phys.* [3], L, 488.
— Constitution de l'acide fulminique. *Ann.*, CI, 200, CV, 279.
— Sur les diazoïques. *Lehrb. der org. Chem.*, II, 717 (1866).
KEKULÉ et RINNE. — Oxydation du crotonitrile. *Ber.*, VI, 386.
KELBE. Capronanilide. *Ber.*, XVI, 1200.
— Acéto-o-toluide. *Ber.*, 1200(1883).
KELBE et WARTH. — Iso- et di-isocyményl-sulfo-urée. *Ann.*, CCXXI, 157.
KELLER. — Base dérivée de la bromocyan-méthine. *Journ. f. prakt Chem* [2], XXXI, 367.
KEUMPF. — Carbamate de phényle. *Bull. chim.*, XLIII, 439.
KIESELINSKY. — Amide m-chlorophényl-sulfonique. *Ann.*, CLXXX.
KILIANI. — Lactone hexa-oxyheptylique. *Ber.*,XIX, 767. *Bull. chim.*, XLVI, 980.
KIMICH. — Oxyazobenzoltoluol. *Bull. chim.*, XXV, 270.
KIND. — Isotaurine. *Bull. chim.* (1871), XV, 78.
KISSLING. — Amides camphoroniques. *Thèse de Würzbourg*, 1878.
KLASON. — Formation du benzonitrile. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXXV, 83.
— Action du gaz HCl sur le sulfocyanate de potasse. *Journ. prakt. Chem.* [2], XXXVI, 57.
KLEEMANN. — Préparation du nitrile pyruvique, ou cyanure d'acétyle. *Ber.*, XVIII, 256.
KLINGER. — Chlorure et éther éthyloxaniliques. *Ann.*, CLXXXIV, 263.
KLINGER et PITSCHKE. — Azoxytoluène. *Ber.*, XVIII, 2551. *Bull. chim.*, XLVI, 73.
KLIPPERT. — Amide paraxylénique et autres dérivés xyléniques. *Ber.* 1766, (1876).
KLUGE. — Amide bromoxylène-sulfonique. *Ber.*, 2098 (1885).
KLUSEMANN. — Acide phénylène-oxamique et dérivés. *Ber.*, 1261 (1874).
KNAPP. — Ammélide. *Ann.*, XXI, 244; amméline. *Ibid.*, XXI, 244.
KNORR. — Indols se rattachant à la phénylhydrazine. *Ber.*, XX, 1096; *Bull. chim.*, XLVIII, 315; L, 479.
— Diphénylmétylpyrazoline. *Bull. chim.*, XLVIII, 316.
— Dipipérylhydrazine. Dipipéryltétrazone. *Ber.*, 859 (1882).
KODWEISS. — Murexane et murexide. *Ann. Pogg.*, XIX, 12.
KŒCHLIN-SCHWARTZ. — Industrie de l'indigo. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, XXVIII, 307.
KOLBE. Cyanoforme et dérivés. *Journ. f. prakt Chem.* [2], XVII, 287.
— Acide amido-éthylène-sulfureux et taurine. *Ann.* CXXII, 33. *Rép. de chim. pure*, 363 (1862).
— Sur les diazoïques. *Lehrb. der Chem.*, II, 94.
— Formation théorique de l'acide urique. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], I, 134.
KÖNIGS. — Phénylbenzolsulfazide. *Ber.*, 1531 (1877),.
— Dérivés azoïques de l'aniline. *Ber.* (1877), 1532.
KÖRNER. — Dichloracétonitrile. *Journ. f. prakt Chem.*, XXXI, 1876.
— Acétanilides bromés. *Jahresb*, 1875, 542.
— Acétyl-o-amidobenzophénylamide. *Bull.chim.*, XLIX, 160.
— Dérivés de l'amidobenzamide. *Bull. chim.*, XLIX, 160.
KOPP (H.). — Propriétés du benzonitrile. *Ann. chim. et phys.* [3], LVIII, 509.
KORNATZKI. — Acide dibromo-p-azotoluène-di-o-sulfonique et acide azotoluène-disulfonique et dérivés. *Ann.*, CCXXI, 179.
KOSCHALOW et BOGOMOLOW. — Caractères spectroscopiques des acides biliaires. *Zeits. f. an. Chem.*, VII, 514; IX, 148; XII, 119.
KRAFFT et STAUFFER. — Palmitamide, Palmitonitrile, Stéaronitrile. *Ber.*, XV, 1728 (1882).
KRAUT. — Amide dinitro-cuminique. *Jahr.* (1858), 270.
— Distillation sèche du sébate d'ammoniaque. *Gmelin Handb.*, XIV, 501.
KRAUT et HARTMANN. — Acide acéturique. *Ann.*, CXXXIII, 99.
KRAUT et SCHWARTZ. — Éthylène-benzamide. *Ann.*, CcXXIII, 43.

Kraut, Schröder et Prinzhorn. — Isopropylsalicylamide. *Ann.*, CL, 1. *Bull. chim*, XII, 400.
Kremer. — Éther éthylsulfocyanique. *Jahresb.*, 401 (1858).
— Action de AzH^3 sur les éthers sulfocyaniques. *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIII, 365.
Kresler. — Nitrile xylylique. *Ber.*, XVIII, 1712.
Kretschmar. — Éthers carbamiques. *Bull. chim.*, XXIV, 200.
Kretschy. — Acide Cyanurénique, Cynurine. *Monats. f. Chem.*, II, 57.
Kruss. — Préparations du benzonitrile. *Ber.*, XVII, 1767.
Kuhel. — Dérivés de l'acide anthranilique. *Ann.*. XXVI, 236.
Kuhara. — Phtalimide. *Amer., chim. Journ*, III, 28.
Kuhlmann. — Cyanate de thallium. *Ann.*, CXXVI, 78. *Ann. phys. et chim.* [3], LXVIII, 434.
Kühn. — Propionylphénylurée. *Ber.*, 2888 (1884).
— Phényl-acétyl- et benzoylphényluréide. *Ber.*. 2880, 2882 (1884),
Kupferberg. — Salicylanilide. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XVI, 442.
— M-Oxybenzanilide. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XVI, 442. *Ibid.*, p. -Oxybenzaniline, 444.

L

Laar. — Oxyation de l'acide sulfanilique. *Journ. prakt, Chem.* [2], XX, 264.
Lachmann. — Dicrésylurée. *Ber.* 1349 (1879).
— Nitrile o-toluylique. *Ber.*, XII, 1349.
Ladenburg. — Transformation de l'acétamide en acétonitrile. *Bull. chim.*, XII, 254.
— Amide acétique du méthényl-amidophénol. *Ber.*, 1524 (1876).
— Crésyl-alcalamide. *Ber.* 1128-1260 (1877),.
— Oxyphtalamide. *Ber.*, 1528 (1876).
— Urée à 110 degrés et sulfure de carbone. *Zeits. f. Chem.*, 253 (1869).
— Azo-imidobenzol. *Ber.*, 219 (1876).
— Constitution de la tyrosine. *Ber.*, CXIX, 512.
Lamy. — Cyanate de thallium. *Ann. phys. et chim.* (3), LXVII, 434.
Landerer. — Préparation de l'acide urique. *Journ. de pharm. et de chim.* [3], XIX, 439.
Lang. — Dérivés métalliques de la taurine. *Ber.*, CXXV, 180.
— Acide sulfhydantoïque. *Ber.*, 1588 (1879).
Langer. — Amides thiophène-sulfoniques; Amides thiophène β-sulfoniques; Acide, *Ber.* 1566; (1885), 553, 1114 (1884),.
Lassaigne. — Acide séléniocyanique. *Journ. de chim. méd.*, XVI, 618.
— Combinaisons métalliques de l'albumine. *Compt. rend.*, 494 et XIV, 529.
— Albuminate de mercure. *Ann.. de chim. et de phys.*, LXIV, 90.
— Sulfure de cyanogène. *Ann. de chim., et de phys.* [2], XXXIX, 117.
Laubenheimer. — Sulfocarbanilide. *Ber.*. XIII, 2196. *Ber.*, CXXXVI, 379.
— Tétrachlorazoxybenzol. *Bull. chim.*, XXIV, 200.
Laubenheimer, Winther et Will. — Chlorazoxybenzol. *Ber.*, 1623, 1626. (1875) *Bull. chim.*, XXVI, 292.
Laurent. — Benzimide. *Rev. scient.*, X, 120.
Laurent et Gerhardt. Idem. *Compt. rend. des trav. de chim.*, 116 (1850).
Laurent. — Camphoramide. *Rev. scient.*, X, 123 (1842).
— Acide camphoramique. *Comp. rend. des trav. de chim.* (1845)
— Camphorimide. *Compt. rend. des trav. de chim.* 147, (1845).
— Amides camphoriques. *Compt. rend. des trav. de chim.* 141 (1845).
— Bromure de benzamide. *Rev. scient* XVI, 392 (1844).
— Subéramide. *Rev. scient.* X, 123 (1842).
— Acide phtalamique. *Rev. scient.*, XIII, 601.
— Phtalimide. *Ann. chim. et phys.*, XLI, 121.
— Action de l'azotate d'argent et de l'ammoniaque sur le paramide. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXIII, 121.
— Action de l'acide azotique fumant sur le bisulfisatyde. *Rev. scient.*, X, 295.
— Dérivés sulfureux de l'isatine. *Rev. scient.*, X, 289 (1842).
— Dérivés ammoniacaux de l'isatin. *Ann. chim. et phys.* [3], III, 483. *Rev. scient.*, XVIII, 458.
— Indine et bromindine. *Ann. phys. et chim.* [3], III, 471. Indine nitrée, *Ibid.*, 478.
— Bromisatine. Bichlorisatine. *Ann. chim. et phys.* [3], III, 372. *Rev. scient.*, X, 300.
— Hydrindine. *Ann. chim. et phys.* [3], III, 475.
— Chlorocyanilide. *Compt. rend.*, 300 (1846).
— Murexane. *Compt. rend.*, XXXV, 629.
— Dérivés métalliques de l'asparagine. *Ann. chim. et phys.* [3], XXIII, 113.

LAURENT et CHANCEL. — Butyronitrile. *Compt. rend.*, XXV, 884.
— Benzonitrile. *Compl. rend. des trav. de chim*, 117 (1849).
LAURENT et DELBOS. — Amines primaires et sulfure de carbone. *Compt. rend.*, 301 (1846)
LAURENT et GERHARDT. — Sur l'acide fulminique. *Précis de chim. org.*, II, 445.
— Action de la chaleur sur l'urée. *Ann. chim. et phys.* [3] XIX, 94.
— Hydromellon. *Ann. chim. et phys.* [3], XIX, 85.
— Ammélide. *Ann. chim. et phys.* [3], XIX, 94. Amméline. *Ann. chim. et phys.* [3], XIX, 92.
— Benzoyluréide. *Compt. rend. des trav. de chim.*, 119 (1850).
— Succinamide et dérivés. Succinanilide, etc. *Ann. chim. el phys.* [3], XXIV, 179. Acide phénylsuccinamique, etc. *Ibid.*
— Oxamates phényliques. *Ann. chim. el phys.* [3], XXIV, 166.
— Succinimide. *Compt. rend., des trav. de chim.*, 108 (1849).
— Phénylsuccinimide. *Ann. chim. et phys.* [3], XXIV, 179.
— Succinimide argentique. *Compt. rend. des trav. de chim.* 111 (1849).
— Subéranilide. Acide phénylsubéramique. *Ann. chim. etphys.* [3], XXIV, 184.
— Acide camphoranilique, phénylcamphorimide. *Ann. chim. el phys.* [3], XXIV, 191.
— Acide phénylphtalamique et phtalamide. *Ann. de chim. et phys.*, XXIV. 188.
LAUTH. — Acétanilide. *Bull. chim.*, III, 164 (1865).
LAWSON. — Dérivés acétylé et benzoylé des diazoïques et de la β-naphtylamine. *Bull. chim.*, XLV, 622.
— β-diazoamidonaphtaline. *Bull. chim.*, XLVI, 124.
LEBOUTE et DE GOUMOENS. — Fibrine. *Compt. rend.*, XXXVI, 834.
— Constitution de l'albumine. *Compt. rend.*, XXXVI, 834.
LECAME. — Nouv. études sur le sang. *Paris*, 20 (1852).
LEEDS. — Acroléine-urée. *Ber.*, 1159 (1882); 293.
LEETS. — Benzonitrile. *Bull. chim.*, XVIII, 318.
LEFORT. — Urée dans le lait. *Compt. rend.*, LXII, 190.
LEHMANN. — Phosphates d'urée. *Buchner's Rep.* XV, 224.
— Fibrine. *Lehrb. der physiol. Chem.*, I, 360.
— Globuline. *Journ. prakt. Chem.*, LVI, 65.
— Hæmatocristalline. *Ber. d. Gesells., d. Wissench. zu Leipzig* I, 23; II, 79 et 101.
LELLMANN. — Benzoyl-o-nitro-p-ditoluide. *Ber.*, XV, 831.
— Disulfo-urée. *Ann.* CCXXI, 11, 19, 22, 24, 26, 28, 31.
— Phénylène-disulfo-uréide. *Ber.*, 2839 (1882).
— Sur la phénylène-urée. *Ber.*, 592 (1883).
— Phénylène-sulfo-urée. *Ann.*, CCXXI, 9, 10, 29.
LELLMANN et BONHÖFFER. — Diphénylbenzamide. *Ber.*, XX, 2119.
— Xylyldiphénylamine. *Ber.*, XX. 2119,2120.
LELLMANN et REMY. — Diacéto-nitro-naphtalide, XIX, 877.
LELLMANN et STICKEL. — Benzoyl-o-nitro-benzylanilide. *Ber.*, XIX, 1608.
LEO. Thioacétanilide. *Ber*,, 2133; *Bull. chim.*, XXX, 546.
— Thiobenzanilide. *Ber.*, XXX (1877), 546.
— Thiobenzoltoluide. *Ber.*, 1133 (1877); 1756 (1878).
LEPPLA. — Xylyldiphénylamine. *Ber.*, XX, 2120.
LERMONTORFF (Julie). — Dinitrohydrazobenzol et autres dérivés de l'hydrazobenzol. Diphénylène. *Ber.*, 231 (1872); *Bull. chim.*, XVII, 517.
— Sulfocyanate de méthylène. *Ber.*. VII, 1282; *Bull. chim.*, XXIII, 503.
LEROY. — Asparagine. *Journ. de chim. médic.*, XVI, 8.
LETTS. — Formation de l'acétamide. *Bull. chim.*, XVIII, 318.
— Formation du valéramide au moyen du sulfocyanate de potasse et de l'acide valérique. *Ber.*, V, 669.
— Formation du eumonitrile. *Ber.*, V, 674.
— Sulfocyanates et acide acétique. *Ber.*, V, 669. *Bull. chim.*, XVIII, 318.
— Cyanurate de benzyle. *Ber.*, V, 91.
LEUCHS. — Réduction de l'indigo par la pectine et l'acide pectique en présence de soude. *Polyl. notizb.*, 277 (1865).
LEUCKART. — Formation du benzanilide. *Ber.*, XIX, 873.
— Éthylurées. *Bull. chim.*, XXXV, 24.
LEUCKART et BACH. — Amide formique de la benzhydrylamine. *Ber.*, XIX, 2129.
LEUCKART et SCHMIDT. — Anisanilide. *Ber.*, XVIII, 2339.
LEYER et KÖLLER. — Tyrosine : LXXXIII, 3320.
LIEBERKUHN. — De l'albumine. *Ann. Pogg.*, LXXXVI, 117 et 298. *Journ. de pharm.* [4], XXIII, 298.

LIEBERMANN. — Diphénylurée symétrique. *Ber.*, 688 (1880).
— Éthers imidothiocarboniques. *Ann.*, CCVII, 137.
LIEBERMANN et LANGE. — Acide rhodanique. *Ber.*, XII, 1594.
LIEBERMANN et NATANSON. — Crésylsulfocarbamates d'éthyle. *Ann.*, CCVII, 160.
— P-crésylsulfo-uréthane. *Bull. chim.*, XXXVI, 41.
LIEBERMANN, TROSCHKE et O. FISCHER. — Amides chrysophaniques. *Ber.*, 382, 1102 (1875); *Bull. chim.*, XXIV, 312; XXV, 423.
LIEBIG. — Allophanate d'éthyle. *Ann.*, XXI, 125.
— Amméline. *Ann.*, X, 30; LVIII, 249.
— Ammélide. *Ann.*, X, 30; LVIII, 249.
— Acide anthranilique. *Ann.*, XXXIX, 91.
— Sur l'albumine végétale. *Ann.* XXXIX, 137.
— Action de l'eau surchauffée sur l'acide urique. *Traité chim. organ.*, I, 206.
— Acide mellonique. *Ann.*, CXV, 270.
— Acide sulfocyanique. *Ann. Pogg.*, XV, 148; *Ann.*, X, 9; XXXIX, 199; L, 337; L, III, 330.
— Acide cynurénique. *Ann.*, LXXXVI, 125; CVIII, 354; CXL, 143.
— Acide hippurique. *Ann.*, XII, 20.
— Acide cyanique. *Ann* , XV, 561, 619.
— Acide urique. *Ann. de chim. et phys.*, LVI, 56 (1834).
— Acide cyamélurique. *Ann.*, LXXXV, 281.
— Cyanuramide. *Ann.*, X, 18; XXVI, 187.
— Cyamélide. *Ann.*, *Poggend.* XV, 561; XX, 228.
— Acide isocyanurique. *Ann.*, XCV, 282; *Ann. de chim. et de phys.* [3]; XLV, 353.
— Composition des fulminates. *Ann. de chim. et de phys.*, XXIV, 298; XXVI, 546.
— Fulminate d'argent. *Ann.*, V, 287.
— Purification du fulminate de mercure. *Ann.*, XCV, 284.
— Cyanate de potasse. *Ann.* XXXVIII, 108, XLI, 280.
— Hydromellon. *Ann.*, *Poggend.*, XV, 557; *Ann.*, X, 4; XXX, 140; L, 337; LVII, 93; LVIII, 227; LXI, 263; *Ann.*, XCV, 237.
— Acide hydromellonique. *Ibid.*
— Mélamine. Poliène. *Ann.*, X, 10; LIII, 33; LVIII, 248.
— Fibrine. *Ann.*, XXXIX, 127; LXXIII, 125.
— Légumine. *Ann.*, XXXIX, 128.
— Oxamide. *Ann.*, IX, 11, 129.
— Oxamides alcooliques, *Ann.*, IX, 129.
— Oxalane, *Ann.*, CVIII, 126; *Rep. chim. pure*, 193 (1859).
— Sulfocyanate d'ammonium. *Ann.*, LXI, 126.
— Préparation de l'urée. *Ann.*, XXXVIII, 108.
— Purification du fulminate de mercure. *Ann.*, XCV, 284.
— Tyrosine. *Ann.*, LVII, 62; LXII, 269 (1846).
— Azotate de mercure et d'urée. *Ann.*, LXXXV, 294.
— Urée et oxyde de mercure. *Ann.*, LXXX, 12; LXXXI, 128; LXXXII, 232; LXXXV, 289.
LIEBIG et WELTZIEN. — Acide cyanique et ammélide. *Ann. chim. et phys.* [3], LIV, 318.
LIEBIG et WÖHLER. — Acide alloxanique. *Ann.*, XXVI, 202.
— Alloxane. *Ann.* XXVI, 256. Allantoïne, 244.
— Acide allophanique, *Ann.* LIX, 291.
— Allophanate d'éthyle. *Ann.*, LVIII, 260; LIX, 291.
— Alloxantine. *Ann.*, XXVI, 292.
— Benzamide. *Ann. chim. et phys.*, LI, 293 (1832),
— Benzonitrile. *Ann.*, III; *Ann. chim. et phys.*, LI, 298.
— Dialuramide. *Ann* , XXVI, 274, 313, 323.
— Acide dialurique. *Ann.* XXVI, 276.
— Acide cyanique *Ann. Pogg.*, XX, 369.
— Cyanate d'ammoniaque. *Ann. Pogg.*, XX, 293.
— Murexide. Murexane. *Ann.*,, XXVI, 319, 327.
— Acide mélanurénique. *Ann.*, LIV, 371.
— Uréthane. *Ann.*, LIV, 370.
— Uréthylane. *Ann.*, LVIII, 52.
— Acide oxalurique. *Ann. chim. et phys.*, LXVIII, 276 (1838).
— Acide thionurique. *Ann. chim. et phys.* [2], LXVIII, 253.
— Acide urique. *Ann. chim et phys.*, LXVIII, 225 (1836).
LIEKE. — Cyanure d'allyle. *Rep. de chim. pure*, 123 (1860).
LIETNY. — Sulfo-urée. *Bull. chim.*, XXIV, 457.

LIÈS BODART. — Pyromucamide. *Compt. rend.*, XLIII, 391.
LIMPRICHT. — Acides hydraziniques sulfonés. *Bull. chim.*, XLVI, 599.
— Dérivés azoïques de l'acide m-phénylène-diamine-disulfonique. *Ber.*, 290 (1875).
— Cyanurates éthyliques. *Ann.*, LXXIV, 208.
— Oxalantine. *Rep. de ch. pure*. 186 [2], 30, *Ann.* CXI, 133.
— Salicylamide. *Ann.*, XCVIII, 256 ; XCIX, 249.
— Ethylsalicylamide. *Ann.*, XCVIII, 260.
— M-nitrophénylnitrobenzinesulfazide. *Bull. chim.* XLVIII, 409, 556.
LIMPRICHT et HABICH. — Cyanurates éthyliques. *Ann*,, LXXIV. 203.
LIMPRICHT et HOMEYER. — Amide diphénildisulfonique. *Ber.*, (1875).
LIMPRICHT et USLER. — Formation de benzonitrile par distillation de l'acide hippurique. *Ann. chim. et phys.*, [3], XLI, 194.
— Chlorobenzamide. *Ann. chim. et phys.* [3], LII, 505.
LINNEMANN. — Sulfure de cyanogène. *Ann.*, CXX, 3 ; *Rep. de chim. pure*, 152 (1862).
— Séléniure de cyanogène. *Ann.*. CXX, 36 (1861).
LIPOWITZ. — Solubilité de l'acide urique. *Ann.*, XXXVII, 348.
LIPPMANN. — Action du pentachlorure de phosphore sur l'acétanilide. *Ber.*, 541 (1874).
LIPPMANN et FLEISSNER. — Azyline. *Ber.*, 2139 (1882).
LIUBAWIN. — Oxalate acide d'urée. *Ann.* suppl., VIII, 83.
LOBRY. — Nitrile éthénylglycollique. Cyanure de propionyle. *Rec. des Pays-Bas*, IV, 223.
LŒSSNER. — Sulfocyanate et trichlorure de phosphore. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], VII, 474.
— Acide sulfocarbamique. *Ibid*, X, 235; *Bull. chim.*, XXIII, 121.
LŒW. — Acide hippurique. *Journ. f. prakt. Chem.* LXV, 269.
— Acide urique et acide sulfurique. *Bull. chim.*, VII, 442 (1867).
— Formation des sulfocyanates. *Journ. f. prakt. Chem.*, LX, 478.
LOEWIG. Acide désoxalique. *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIX, 455; LXXXIII, 129 ; LXXXIV, 1; *Rep. de chim.*, 334 (1860) et 116 (1862).
— Éther éthylsulfocyanique. *Ann. Pogg.*, LXVII, 101.
LORIN. — Formation de formamide. *Compt, rend.*, LIX, 51 ; *Bull. chim.*, II, 207 (1864).
LORIN, JACKSON et FIELD. — Nitrile p-chlorophénylacétique. *Ann. Chem. Journ.*, II, 85 ; *Ber.*, 1218 (1880).
LORIN, JACKSON, WOODBURY et LOWERY. — Nitrile p-bromophénylacétique. Nitrile iodé. *Ber.*, 1209 (1877); *Amer. Chem. Journ.*, II, 251.
LOSANISCH. — M-nitrodiphénylsulfo-urée. *Ber.*, 2365 (1881).
— M-nitrophénylsulfocarbamate d'éthyle. *Ber.*, 49 (1883).
— Di- et tétranitrodiphényl-urée. *Ber.*, 49 (1883) ; 690 (1877) ; 1540 (1878).
LOSSEN. — Anisanilide. *Ann.*, CLXXV, 292.
— Formation du benzanilide. *Ann.*, CLXXV, 310.
— Amidodicyanate de cuivre. *Zeits. f. Chem.*, 354 (1870).
LOSSEN et SCHIFFERDECKER. — Picrate d'isuret. *Ann.*, CI, 242.
LOTHAR MEYER. — Réaction de la tyrosine. *Ann.* CXXXII, 165 ; *Bull. chim.*, III, 305.
LUBAVINE. — Action de la chaleur sur l'urée. *Bull. chim.*, XIV, 332 (1870).
— Action de l'eau sur les matières albuminoïdes. *Die Eiweisskörper*, 200.
LUSSY. — Urée et radicaux polyvalents. *Bull. chim.*, XXIV, 337.
LUTZ. — Action du brome et de la soude sur le myristonitrile. *Bull. Chim.*, XLVI, 758.

M

MABERY et HILL. — Diméthylurates. — *Bull. chim.*, XXI, 448; XXXIV, 583.
MABERY et JAKSON. — Amides iodotoluyliques. *Ber.*, XI, 56. *Ann.*, II, 253.
MAC-HUGH. — Benzanilide m-nitré. *Bull. chim.*, XXIII, 555.
MAGNIER DE LA SOURCE. — Transformation de l'acide urique en acide dialurique et urée. *Bull. chim.*, XXIII, 529.
— Acide urique et hypobromite de soude *Bull. chim.*, XXI, 291.
MAIER. — Acides bromo et iodohippuriques. *Zeits. f. Chem.*, 415 (1865).
MAINZER. O-diéthyl-α-naphtylsulfo-urée et autres sulfo-urées substitués. *Ber.*, 1416 (1882).
— Naphtylsénévol. *Ber.*, 2016 (1883).
— Phénetylsénévol. *Ber.*, 2020 (1883).
MALAGUTI. — Chlorosuccinimide. *Ann. chim. et phys.* [3], XVI, 72.
— Chloroxéthamide. *Ann. chim. et phys.* [2], LXXIV, 304; [3], XV, 49,
— Amide isomère de l'amide cyanopropionique. *Ann. chim. et phys.* [3], XVI, 72.

MALAGUTI. — Isomère du pyromucamide. *Compt. rend.*, XXII, 856 (1846).
— Succinimide chloré. *Ann. chim. et phys.* [3], XVI, 72.
MALY. — Dicyandiamide (formation du). *Ber.*, 172 (1876).
— Acide sulfhydantoïque. *Bull. chim.*, 1849 (1877).
— Sufo-urées composés. *Wien. Acad. Ber.*, LIX, 607; LVII [2], 244, 573; LVIII [2], 443.
MAQUENNE. — Acide galactose-carbonique. *Ber.*, CXLIX, 243.
MARCHAND. — Acide hippurique. *Journ. f. prakt. Chem.*, XXV, 9; *Bull. chim.*, 223 (1863).
— Urée dans le sang des cholériques. *Journ. f. prakt. Chem.*, XI, 449.
— Urée dans d'autres liquides animaux. *Ann. Pogg.*, XXXVIII, 356.
MARCHAND et COLBERG. — De l'origine de l'albumine *Ann. Pogg.*, XLIII, 625.
MARIGNAC. — Acide phtalamique. *Ann.*, XLII, 219.
MARTENS. — Formation d'acétyluréide. *Ber.*, 507 (1878).
MARTIUS. — Diazobenzol. *Berl. Akad. Ber.* 169 (1866).
MARTIUS et GRIESS. — Amidoazobenzol. *Bull. chim.*, VI, 158.
MASING. — Myristinanilide. *Ann.*, CCII, 174.
MATHIEU et URBAIN. — Coagulation des matières albuminoïdes. *Compt. rend.*, LXXVII, 706.
MAUTHNER. — Propriétés optiques de la tyrosine. *Monats. f. Chem.*, III, 343.
MAYER. — Hipparine. *Ann.*, CXXVII, 161.
MAZZARA. — Action du perchlorure de phosphore sur un composé azoïque de l'amido-triphénylméthane. *Bull. chim.*, XLV, 682.
MÉDICUS. — Décomposition de l'acide uroxanique. *Ber.*, IX, 1162; *Bull. chim.*, XXVII, 377.
MEDLOCK. — Amyluréthane. *Ann.*, LXXI, 104 (1849).
MEHLIS. Œnanthylamide. *Ann.*, CLXXXV, 369.
MEIER. — Amide isoxylique. *Ber.*, 638 (1882).
MEINÉCKE. — Benzanilide bromé. *Bull. chim.*, XXV, 375.
— Benzol-p-bromanilide. *Ber.*, XIII, 564.
MEISSNER et SHEPARD. — Acides de l'urine du chien. *Unter über Entst. der Hippurs. im Organ.* Hanovre (1866).
MELMS. — Allylène biuret. *Ber.*, III, 759.
MELSENS. — Sur l'albumine. *Ann. phys. et chim.* [3], XXXIII, 171.
— Fibrine. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIII, 178. *Compt. rend.*, XX, 4437.
MENDUIS. — Base dérivée du benzonitrile. *Rép. de chim. pure*, 319 (1862).
MENNEL. — Acide méconamique. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXVI 449.
MENOZZI. — Dérivés alcooliques de la tyrosine. *Ber.*, 529 (1882).
MENSCHING. — Anilide nitro-salicylique. *Ann.*, CCX, 343.
MÉNSCHUTKINE. — Succinamide et acide cyanique. *Bull. de l'Ac. des sc. de Saint-Pétersbourg*, XXI, 322.
— Succinamide et dérivés. *Ann.*, CLXII, 181. *Bull. chim.*, XVII, 222.
— Éther cyanique et succinimide. *Ber.* VIII, 128.
— Acide éthylsuccinamique. *Ann.*, CLXXXII, 92.
— Acide éthylsuccinurique. *Bull. chim.*, XXIII, 451.
— Phénylsuccinamide. *Ann.*, CLXII, 166.
— Acide phénylsuccinamique. *Bull. chim.*, XVII, 222 (1872).
— Acide tartronamique. *Bull, chim.*. XXVII, 261, 506; *Ann.*, CLXXXII, 82.
MENSCHUTKINE et JÉRMOLAYEFF. — Chloracétamide. *Bull. chim.*, XV, 210.
MERTENS. — Lactocyanamide. *Bull. chim.*, XXX, 543.
MERZ. — Formation du benzonitrile. *Zeitsch. f. Chem.*, 33 (1868).
MERZ et SCHELNBERGER (K.). — Benzonitrile. *Ber.*, 918, 1630 (1875). *Bull. chim.*, XXV, 123; XXVI, 289.
MERZ et WEITZ. — Nitrile de l'acide benzoïque perchloré. *Ber.*, XVI, 2885.
— Sulfocarbanilide. *Bull. chim.*, XIII, 164; XIV, 529.
— Perbromobenzonitrile. *Ber.*, XVI, 2892.
MEYER. — Acide di-o-toluidoacétique. *Ber.* 924 (1883).
— Amides anilidoacétiques. *Ber.*, VIII, 1116.
— Azoïques mixtes alkylphényliques. *Ber.*, 385 (1876). *Bull. chim.*, XXVI, 366, 368, etc.
— Bases dérivées de la cyaméthine par action successive de HCl, PCl^5, etc. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXII, 261 et 288. *Bull. chim.*, XXXVI, 332 et 334.
— Cyaméthyne. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXII, 261.
— Éthylcyanéthine. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXII, 268; XXVI, 345.
— Éther éthylsulfocyanique. *Ann.*, CLXXI, 47.
— Cyanamido-carbonate de potasse. *Journ. f. prakt. Chem*, [2], XVIII, 419.
— Iode et cyanogène. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXXVI, 292. *Bull. chim.*, XLIX, 175.
— Substitution du cyanogène. *Ber.*, XX, 535.

MEYER. — Kétines. *Ber.*, 1047 (1882).
— Transformation du chloracétanilide en diglycolamidodianilide et la phénylglycolamidine. *Bull. chim.*, XXV, 311.
— Phénylglycocolle, crésylglycocollamide et ses dérivés. *Ber.*, 566 (1869); 1157 (1875).
— Acide diglycollamidique. *Ber.*, 192 (1875).
— Sulfhydantoïne. Phénylsulfhydantoïne. *Ber.*, 1965 (1877).
— Crésylsulfhydantoïne. *Ber.*, 1965 (1877).
— Action des acides sur l'acide o-phénylsulfhydantoïque. *Ber.*, XIX, 1657; *Bull. chim.*, CXXXVI, 673.
MEYER et AMBÜLH. — Diazoamidobenzol. *Ber.*, 1074 (1875).
MEYER et STÜBER. — Acétanilides nitrés. *Ber.*, 960 (1876). *Bull. chim.*, XVII, 175.
— Benzamide chauffé à 130 degrés avec le nitrite d'éthyle. *Ann.*, CLXV, 186.
MICHAEL. — Acide bromocitraconanilique. *Ber.*, XIX, 1373.
— Malénianilide. *Ber.*, XIX, 1373.
— Amides phtaliques substitués. *Ber.* 576, 1644 (1877).
— P-crésylphtalimide et même imide-dibromé. *Ber.*, 576 (1877); 2260 (1878).
— Toluides succiniques. *Ber.*, 577 (1877).
MICHAEL et NORTON. — Acétanilides iodés. *Bull. bhim.*, XXX, 366.
MICHAELSON et LIPPMANN. — Phénylglycocolle. *Comp. rend.*, LXI, 73B.
MICHLER. — Acides diazoxybenzoïques. *Bull, chim,*, XXI, 305, etc., etc.. 460.
— Diphénylurées. *Ber.*, IX, 396; *Bull. chim.*, XXVI ,455 (1876),
— Diphénylurées éthylées. *Bull. chim.*, XXVII, 17.
— Tétréthylurée. *Ber.*, VIII, 1664 ; *Bull. chim.*, XXVI, 276 (1876).
MICHLER et ESCHERICH. — Diméthylchloroformamide. *Ber* , XII, 1162.
MICHLER et ESCHERICH. — Diméthylphénylurée, *Ber.*, 1162 (1879).
MICHLER et KELLER. — Éthylène-p-crésylurées et urées et rad. polyat. *Ber.*, 2184 (1881).
MICHLER et ZIMMERMANN. — Diméthyldiphénylurée. *Ber.*, 1166 (1879).
MICKLER et ZIMMERMANN. — Phénylène-urée. *Ber.*, 2177 (1881).
— Éthylène-p-crésylurée. *Ber.*, 2177 (1881).
— P-diméthyl-aniline urée. *Ber.*, 2179 (1881).
MILLON. — Sulfocyanates métalliques. *Journ. de Pharm.* [3], XXXVIII, 401.
— Sulfocyanate d'ammoniaque. *Journ. de Pharm.* [3], XXXVIII, 401.
— Préparation du sulfocyanate de potasse. *Journ. de Pharm.* [3], XXXVIII, 401.
— Réaction de l'albumine. *Ann. de chim. et phys.* [3], XXIX, 507.
— Urée dans l'humeur aqueuse et vitrée. *Compt. rend.*, XXVI, 121.
MILLS. — Action du chlore et du brome sur l'acétanilide. *Roy. Soc.*, X, 589 (juillet 1860); *Ann.*, CXXI, 281.
MIQUEL. — Benzoylsulfocarbimide. *Bull. chim.*, XXV, 253.
— Salicylsulfo-uréide. *Ann. de chim. et phys*, [5], XI, 304.
MITTENZWEI. — Dosage de l'indigotine. *Journ. f. prakt. Chem.*. CXI, 81.
MIXTER. — Formation d'urée. *Ber.*, 1763 (1882).
MÖHLAU. — Anilide dérivé de la bromacétylbenzine. *Ber.*, 171 (1881).
— Acétophénone-nitranilide. Dérivés de l'indol. *Ber.*, 2466, 2480 (1882).
MOLESCHOTT. — Transformation de la forme cristalline de l'acide urique. *Unters*, XIII, fasc. 2.
MÖLLER. — Cyanamide et acide succinique. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXII, 193.
MONNIER. — Coagulation de l'albumine. *Bull. chim.*, XI, 470.
MOORE. — Électrolyse du cyanacétate de potasse. *Ber.*, IV, 519. *Bull. chim.*, XVI, 105.
MORIN. — Origine de l'albumine. *Journ. de chim. méd.*, VI, 545.
MORITZ. — Cyanure de butyryle. *Soc. ch. Lond.*, XXXIX, 76.
MORKOWNIKOFF. — Cyanure d'isopropyle. *Zeitsch. f. Chem.*, nouv. sér., I, 107. *Bull. chim.*, V, 53.
MORLAND. — Chromosulfocyanate d'ammoniaque. *Rép.de chim. pure*,, 160 (1862),
MORSE. — Amide acétique du méthénylamidophénol. *Ber.*, 232 (1878).
MUHLAUSEL. — Anisylurée. *Ber.*, 922 (1880).
— Acide naphtylcyanique. *Zeitsch. f. Chem.*, IX. 728. *Bull. chim.*, VII, 427 (1867).
MULDER. — Sur l'albumine. *Ann. de Poggend.*, XL, 253. *Ann.* XXIV.
— Action de HCl sur l'albumine. *Ann.*, XXVIII, 77.
— Caséine. *Journ. f. prakt. Chem.*, XVII, 333.
— Fibrine. *Ann.*, XXIV, 20; XXVIII, 74.
— Gélatine. *Ann. Poggand.*, XL, 281.
— Glutine. *Ann.*, LII, 419.
— Légumine. *Journ. f. prakt. Chem.*, 342.
— Acide iso-urique. *Ber.*, 1233 (1873); 1633 (1874).

Mulder. — Alcalis et cyanamide. *Bull. chim.*, XX, 267.
— Carbamate d'ammoniaque, aldéhyde et acétone. *Ann.*, CLXVIII, 247.
— Acide uroxamique. *Ber.*, VIII, 291. *Bull. chim.*, XXVI, 561.
— Formule théorique de l'acide urique. *Ber.*, VI, 1233.
— Cyanamide et alloxantine. *Bull. chim.*, XXI, 127.
— Éther succinurique, et anhydride succinurique. *Bull. chim.*, XXIII, 549.
— Cyanacétyl-, et diméthyl-cyanacétylurée. *Ber.*, 466 (1879).
— Diméthylacéto-uréide. *Ber.*, XI, 466.
— Formomélamine. *Ber.*, 1631 (1874). *Bull. chim.*, XXIII, 549.
— Urée argentique. *Bull. chim.*, XX, 539 (1873).
— Préparation de l'uréthane. *Rec. de trav. des Pays-Bas*, I, 210; II, 133; III, 306.
Mulder et Bettinck. — Acide sulfocarbamique. *Bull. chim.* [2], II, 58.
Muller. — Tissu élastique. *Ann. de Poggend.*, XXXVIII, 31.
— Acide azophtalique. *Walt's Dict. of Chem.*, IV, 630.
Muller (W.). — Acide urique et sulfate de cuivre. *Pfliger's Arch.*, XXVII, 22.
Murdoch et Dœbner. — Acide hydurilique. *Ber.*, 1102 (1876); *Bull. chim.*, XXVII, 216.
Muretow. — Formation du dioxybenzoylsuccinimide. *Bull. chim.*, XVII, 76.
— Acide succinyle-dibenzamique. *Ber.*, V, 330; *Bull, chim.*, XVIII, 76.
Musculus. — Fermentation de l'urée. *Compt. rend.*, LXXXII, 333; *Bull. chim.*, XXVI, 470 (1877).
— Recherche de l'urée. *Compt. rend.*, LXXXII, 333.
Musprat. — Décomposition de l'éther méthylsulfocyanique. *Ann. chim. et phys.*, LXV, 259.
Musprat et Hofmann. — Décomposition du salicylamide par la chaleur. *Ann.*, LIII, 226.
Mylius. — Amide cholalique. *Bull. chim.*, XLIX, 59.
— Butylthiocarbamate d'éthyle. *Ber.*, 312 (1873); *Bull. chim.*, XX, 275.
— Xanthates. *Ber.*, 972 (1872). *Bull. chim.*, XIX, 221.
— Sur la réaction de Pettenkoffer. *Bull. chim.*, XLIX, 311.
— Sulfocarbamate et phénylsulfocarbamate d'isobutyle. *Ber.*, 976, 977 (1872).

N

Nasse. — Origine de l'albumine. *Beitz. z. physiol. u. pathol. Chem.*, I, 449; *Handw. der Physiol.*, I, 233.
Natanson. — Formation d'urée par l'oxychlorure de carbone. *Ann.*, XCVIII, 287.
Naumann. — Dissociation du carbamate d'ammoniaque. *Ann.*, CLX, 1.
Neale. — Acides azotoluène-disulfoniques. *Ann.*, CCIII, 73.
Nencki. — Acide rhodanique. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XVI, 1; *Bull. chim.*, XXXI, 277.
— Acide éthylène-rhodanique. *Ber.*, XVI, 2278.
— Acide urosulfinique. *Ber.*, IV, 722; V, 45; *Bull. chim.*, XVI, 266; XVII, 15.
— Passage de l'acétamide dans l'organisme animal. *Bull. chim.*, XXII, 221
— Dicyandiamide. *Bull. chim.*, XX, 352.
— Ethylidène-dibenzamide. *Bull. chim.*, XXII, 166.
— Ethylidène-uréthane. *Bull. chim.*, XXII, 167.
— Oxydation de l'indol par l'ozone. *Ber.*, 722 (1875).
— Pseudo-indol. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XVII, 97.
— Sulfocyanacétate de potasse. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XVI.
Nencki et Leppert. — Benzonitrile. *Bull. chim.* XX, 509.
— Dédoublement de l'acide sulfocyanique. *Ber.*, VI, 903.
Nencki et Sieber. — Acétylacétate d'éthyle et sulfo-urée. Acide dibromopyrurique et sulfo-urée. *Bull. chim.*, XXXVI, 316.
— Transformation de l'acide urique en acide uroxanique. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXIV, 496.
Neubauer. — Méthylhydantoïne. *Ann.* CXXXVII, 288; *Bull. chim.*, VII, 457 (1867).
Neville et Winther. — Formation de dicrésylurée. *Ber.*, 2324 (1879).
— Métacrésylalcalamides. *Ber.*, 964 (1880).
Nevole et Tcherniak. — Cyanure d'éthylène. *Compt. rend.*, LXXXVI, 1411.
Newski. — Acide cyanuromalique. *Ber.*, 886, (1872); *Bull. chim.*, XIX, 125.
Nickles. — Réaction du sulfocyanate d'ammoniaque. *Journ. de phar.* [4], IX, 273.
Nicol. — Thioformanilide. *Bull. chim.*, 210.
Nietzki. — P-amido-azoxylène. *Ber.*, 472 (1880).
— Benzonitrile. *Bull. chim.*, XXVIII, 395.

Nietzki. — M-azotoluène. *Ber.*, 1155 (1877).
— Amido-o-p-azotoluène. *Ber.*, 1155 (1877).
— Dérivés azoïques du xylène. *Ber.*, 472. (1880).
— Tétraoxéthylazobenzol. *Ber.*, 38, (1879).
Nietzki et Benckiser. — Croconodianilide. *Ber.* XIX, 772.
Nietzki et Diesterweg. — Disazobenzine et dérivés. *Ber.*, XXI, 2143; *Bull., chim.*, L, 575.
Nietzki et Goll. — Formation d'hydrazonaphtaline. *Bull. chim.*, XLV, 618.
— Oxy-azonaphtaline. *Bull. chim.*, XLVII, 281.
Nölner. — Sur le sulfocyanate de potasse. *Ann. de Poggend.*, XCVIII, 189.
Nölting, — Amide p-bromophényl-sulfonique. *Ber.* (1875).
— Acéto-méthyltoluide. *Ber.*, 2279 (1878).
— Substitution dans les azoïques. *Ber.*, XX, 2992; *Bull. chim.*, XLIX, 505.
Nölting et Abt. — Constitution des composés azimidés. *Ber.*, XX, 2999; *Bull. chim.*, XLIX, 507.
Nölting et Binder. — Recherches sur les diazoamidés. *Bull. chim.*, XLIX, 74.
Nölting et Forel. — Amido-azoxylènes. *Ber.*, 2681 (1885).
— Dérivés azoïques du xylène. *Ber.*, 2681 (1885).
— Du groupement Az : Az dans certains azoïques. *Bull. chim.*, XLVI, 79.
Nordstrœm. — Sulfocyanate de mercure et d'ammonium. *Bull. Chim.*, XVII, 345.
Norton. — Isobutyranilide. *Amer. Chem. Journ.*, VII, 117.
Nourrisson. — Amides bromotoluyliques. *Ber.*, XX, 1016.

O

Œconomidès. — Kétines. *Ber.*, XIX, 2524; *Bull. chim.*, XLVII, 573.
Oppenheim et Pfaff. — Mercure-acétanilide. *Ber.*, 623; *Bull. chim.*, XXII, 465.
Ossian Aschan. — Phénylsénévol. *Ber.*, 1544 (1883).
Ost. — Point de fusion de la tyrosine. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XII, 159.
Otto. — Cyanure d'éthyle. *Ann.*, CVI, 195; CXXXII, 181; *Bull. chim.*, III, 293 (1865).
— Réduction de l'acide hippurique. *Ann.*, CXXXIV, 303.
— Action du chlore sur le propionitrile. *Ann.*, CXVI, 195; CXXXII, 181. *Rép. de chim.*, 257 (1861); *Bull. chim.*, III, 293.
— Diphénylcarbamide bibromé et tétrabromé. *Bull. chim.*, XIII, 167.
— Dichloropropionamide. *Bull. chim.*, III, 293 (1865).
— Acides chlorohippuriques et dérivés. *Ann.*, CXXII, 129; *Ann.*, CXXII, 129; *Rép. de chim.*, 460 (1862).
— Éther méthylcyanique normal. *Ber.*, III, 271.
— Acide chénocholique. — *Zeits f. Chem.*, 633 (1868).
— Propeptones. *Zeits. phys. Chem.*, VII, 133.
Otto, Brunner et Glutz. — Amide p-chlorophénylsulfonique. *Ann.* CXLIII et CLXXX. *Ber.*, 2061 (1878).
Otto et Vogt. — Isomère de la cyanéthine et bases. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXXVI, 78 à 89; *Bull. chim.*, XLIX, 125.

P

Pahl. — Di-isobutylphénylurée. *Ber.*, 1240 (1884).
Palmer. — Oxydation des sulfamides. *Ann. chem. Journ.*, IV, 142.
Panaotovic. — Amides amidotoluyliques. *Journ. f. phys. chem.* [2], XXVIII, 66.
Paneksch. — Diphénéthylurées. *Ber.*, 2804 (1884).
Panum. — Albumine. *Ann. chim. et phys.*, [3], XXXVII, 237.
Parke. — Préparation de l'acide taurocholique. *Jahr, f. chem.*, 752 (1886).
Parnell. — Acides sulfocyaniques. *Ann.*, XXXIX, 198.
Pasteur. — Sur l'asparagine et sur sa cristallisation. *Ann. chim. et phys.*, [3], XXXI, 67.
— Tartramides. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXVIII, 445.
— Amides maliques. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXVIII.
Paterno et Fileti. — Amide carbocyménique. *Gaz. chim. ital.*, 30 (1875).
— *Ber.*, VIII, 442.
Paterno et Spica. — Amides carbocuminiques. *Jahresb.*, 725 (1879).
Pazsche. — Epicyanhydrine. *Journ. f. prakt. Chem* [2], I, 82.

Péan de Saint-Gilles. — Asparagine et permanganate de potasse. *Ann. chim. et phys.* [3], LV, 394.
Pébal. — Stéaranilide. *Ann.*, XCVII, 257 (1854).
— Citrodianile. *Ann.*, LXXXIII, 87.
Pellizzari. — Sébanilide. *Gaz. chim. ital.*, XV, 553.
Pelouze. — Cyanure d'éthyle. *Journ. de Pharm.*, XX, 399.
— Proportion de l'urée dans certains liquides. *Ann. chim. et phys.* [3], VI, 68.
— Action de la chaleur sur l'azotate d'urée. Action cyanurique. Sels d'urée. *Ann. chim. et phys.* [3], VI, 69.
Pelouze et Cahours. — Benzylurée. *Bull. chim.*. 228 (1863).
Penot. — Origine de l'albumine. *Journ, de chim. médicale*, IX, 659.
Perkin. — Amide cumenylacrylique. *Jahresb.*, 790 (1877).
— Azotoluènes, *Journ. chim. Soc.*, 546 (1880).
— Combinaisons du nitrile nitrotoluylique. *Ber.*, XVI, 341.
— Sur le produit considéré comme l'amide glyoxylique. *Bull. chim.*, XXIV, 180.
Perkin et Obsembsky. — Imide du diamidodiétylidéniadipate d'éthyle. *Ber.*, XIX, 2045, 2055; *Bull. chim.*, XLVI, 693.
Persoz. — Gélatine. *Compt. rend.*, XIII, 141.
Petersen. — Formation du benzamide. *Ann.*, nouv. série, XXXI, 331.
Petriew. — Oxydation de l'azobenzol. *Bull. chim.*, XX, 385.
— Azoxybenzide. *Bull. chim.*, XX, 384.
— Trinitro-azoxybenzol. *Bull. chim.*, XX, 385.
Pettenkoffer. — *Rep. f. die Pharm.*, LI, 289.
Pfaff. — Amidoxylénol. *Ber.*, 616, 1137 (1883).
Pfankuch. — Cyanoforme. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], IV, 36; VI, 97.
Pfulf. — Acides hydrazinebenzolsulfoniques. *Bull. chim.*, XLIX, 786.
Philipp. — Sulfocyanate de potasse, cyanure et iodure de mercure. *Ann. Pogg*, CXXXI, 86.
Philips. — Préparation des hydrazines secondaires dissymétriques. *Ber.*, XX, 2485; *Bull. chim.*, XLIX, 150.
Phipson. — Sulfocyanogène. *Chem. news*, XXIX, 160.
— Dosage de l'acide sulfocyanique. *Chem. news*, XXIX, 160.
— Xanthates. *Compt. rend.*, LXXXIV, 1459.
Pierrre (J.). — Propriétés physiques du sulfocyanate de méthyle. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIII, 199.
Pike. — Formation d'acide succinurique. *Bull.* VI, 1104; *Bull. chim.*, XX, 539 (1873).
Pinner. — β-éthoxylbutyramide. *Ber.*, XII, 2057.
— P-crésylsemicarbazide. *Bull. chim.*, L, 417.
— Crotonamide. *Ber.*, XVIII, 2008, 2056.
— Oxydation du crotonitrile. *Ber.*, XII, 2056.
— Cyanbenzine. *Ber.*, XVII, 2010.
— Dichlorovinylurée et acétylène-urée. *Ber.*, 1999 (1884).
— Nitrile dibromolactique. *Ann.*, CLXXIX, 171.
— Iodopropionamide. *Ber.*, XVI, 360
— Diméthylsuccinimide. *Ber.*, XV, 580.
— Combinaison des alcools et du benzonitrile. *Ber.*, 1654.
— Formation du phénylurazol. *Ber.*. XX, 2358; *Bull. chim.*, XLIX, 379.
— Phénylsénévol (Dérivés du). *Ber.*, 1082 (1881).
Pinner et Fuchs. — Dérivé acétylé de l'amide trichloroolactique. *Ber.*, X, 1060.
Pinner et Klein. — Acétodiamine. *Ber.*, X, 1896.
— Chlorhydrate de benzamide. *Ber.*, X, 1897; XI, 10.
— Benzonitrile et alcool isobutylique. *Bull. chim.*, XXX, 273.
— Acide disobutylique-glyoxylique. *Ber.*, XI, 1479.
— Préparation du dibenzamide. *Ber.*, XI, 764.
— Action de HCl et de HBr sur le benzonitrile. *Ber.*, X, 1891.
— Point de fusion de l'amide diéthylglyoxylique. *Ber.*, I, 1477.
— Préparation de la cyaphénine., *Ber.*, 4 (1878).
— Benzimidobenzamide. *Ber.*, XI, 764.
— Combinaison des alcools et du benzonitrile. *Ber.*, 1890, XI, 9 et 10.
Piria. — Préparation de l'asparagine. *Ann. chim. et phys.* [3], XXII, 160.
— Réaction de la tyrosine. *Ann.* LXXIII, 251.
Piutti. — Anilide de l'asparagine. *Gaz. chim. ital*, XVI, 14, 474.
— Pouvoir rotatoire de l'asparagine. *Bull. chim.*, XLIX, 493.
— Acide thiophtalurique. *Ann.*, CCXIV, 17.

PIUTTI. — Diphénylamide-fumaimide. *Gaz. chim. ital.*, XVI, 22.
— Sulfo-urée. *Ann.*, CCXIV, 17.
PLAGNE. — Histoire de l'indigo. *Ann. marit.* (1825).
PLISSON. — Asparagine. *Ann. chim. et phys.*, XXXV, 175; XXXVII, 81.
POENSGEN. — Acide dicyanique. *Ann.*, CXXVIII, 339; *Bull. chim.*, L, 275 (1864).
PONOMAREW. Cyanurate de soude. *Ber.*, XVIII, 3269.
— Éther triéthylcyanurique et sublimé. *Ber.*, XVIII, 3265.
— Ether métyl-cyanurique normal. *Ber.*, XVIII, 3264.
— Triacétyltricarbimide. *Ber.*, XVIII, 3273.
— Préparation de l'uréthane *Ber.*, XV, 515.
— Urée argentique et sulfo-urée. *Bull. chim.*, XXI, 546.
— Sulfure de carbone et urée argentique. *Bull. chim.*, XXI, 546.
— Thioamméline. *Compt. rend.*, LXXX, 1384.
POPP. — Urée dans la bile, ; urée dans les excréments de chauve-souris. *Ann.*, CLVI, 88; *Ann.*, CLV, 351.
PORTES. — Asparagine dans les amandes; son rôle physiologique. *Rép. de Pharm.* IV, 641 (1876); V, 389 (1876).
PRAETORIUS. — Cyanamide et chlorure d'hydroxylamine. *Jour . f. prackt. Chem.* [2], XIX, 399; XXI, 132.
PRÉVERLING. — Cyanure de myricyle; Éther mélissicyanhydrique. *Ann.*, CLXXXIII, 357.
PREVOST et DUMAS. — Sur l'albumine. *Ann. chim. et phys.*, XXIII, 52.
— Urée; origine. *Ann. chim. et phys.* [2[, XXIII, 97.
PIRNZ. — Acide azo-opianique. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXIV, 353.
PROSKAUER. — Sélénioeyanates d'éthylène et de méthylène. *Ber*, 1279 (1874).
PROUST. — Sur l'albumine végétale. *Journ. phys. et chim.*, LVI, 97.
PROUT. — Urée. *Ann. chim. et phys.*, X, 367 (1819); XIV, 267 (1820),
— Acide urique. *Ann. chim. et phys.*, VIII, 204 (1818).
— Murexane. *Ann. chim. et phys.*, XI, 48 (1818).
— Murexide. *Ann. of philos.*, XIV, 358.
PRZYBYTEK. — Nitrile dioxyadipinique. *Ber.*, XVII, 1094.

R

RAAB. — Cymylurée. *Ber.*, VIII, 1148; *Bull. chim.*, XXV, 325 (1876).
RADZISZEWSKI. — Nitrile p-nitrotoluylique. *Ber.*, III, 198.
RADZISZEWSKI et WISPEK. — Amide et nitrtile toluylacétique. *Ber.*. 1743 (1882); 1279 (1885).
RAMMELSBERG. — Cristallisation des isocyanurates. *Jahresb. f. Chem.*, 288 (1857).
RASENACK. — Préparation de l'azobenzol. *Ber.*, 364 (1872); *Bull. chim.*, XVII, 562.
— Azophénylène. *Ber.*, V. 367.
RATHKE. — Sur une sulfo-urée mixte trisubstituée. *Bull. chim.*, XXXVII, 17.
— Guanylsulfo-urée. *Ber.*, 962 (1878).
— Phénylimido-phénylthio-carbamate d'éthyle. *Ber.*, 1774 (1881).
REDTENBACHER. — Taurine. *Ann.*, LXVII, 170.
REGIMBEAU. — Préparation de l'asparagine. *Journ. de Pharm.*, XX, 631; XXI, 665.
REGNAULT (J.). — Urée dans la liqueur amniotique. *Compt. rend.*, XXXI, 248.
REIMER. — Amide et nitrile phénylacétiques. *Ber.*, 741 (1880); *Ber.*, 1791 (1881).
— Bromure de phénylbromacétimide. *Ber.*, XIV, 1797.
— Phénylbromacétonitrile. *Ber.*, XIV, 1798.
— Sulfocyanate de butyle. *Ber.*, III, 756.
REINECKE. — Chromosulfocyanate d'ammonium. *Bull. chim.*, 406 (1863).
— Action hydantoïque. *Bull. chim.*, V, 304.
REINECKE, BASSMANN, KNUTH, LANGFURTH et SPIEGELBERG. — Dérivés amidés des acides tribraomophénylsulfoniques. *Ann.*, CLXXXVI, CXCI, CXCVII.
REINECKE et STRECKER. *Ann.*, CXXXI, 119; *Bull. chim.*, III, 304.
REINHARDT et STOEDEL. — Acéto-éthytoluide. *Ber.*, 29 (1883).
REMMERS. — Acétanilides bibromé et tribromé. *Ber.*, 346 (1874); *Bull. chim.*, XXII, 194
RENOUF. — Thio-uramate disulfuré de diméthylhydrazine. *Ber.*, XIII, 2173.
— Dérivés de l'acide thiosulfocarbamique. *Ber.*, 2172 (1880).
REYCHLER. — Préparation de la phénylhydrazine. *Bull. chim.*, XLIX, 297.
REYNOLDS (E.). — Éthylidène-urée. *Bull. chim.*. XVI, 265 (1871).
— Sulfo-urée. *Journ. Chem. Soc. Lond.* [2], VII, 1. *Bull. chim.*, XII, 261.
RICHARDSON. — Éther allophanique. *Ann.*, XXIII, 138.

RICHE. — Sulfocyanate de méthyle et iodure de méthyle à 100 degrés. *Ann. chim. et phys.* [3], XLIII, 283.
RICHTER et MÜNZER. — Dérivé mixte de l'azotoluène. *Ber.*, 1920 (1884).
RIESS. — Iodocyanéthine. *Journ. f. prak. Chem.* [2], XXX, 166.
— Éthoxylcyanéthine. *Journ. f. prak. Chem.* [2], XXX, 148.
RITTER. — Oxydation des matières albumineuses. *Compt. rend.*, LXXIII, 1323.
ROCHLEDER. — Acide amalique. *Ann.*, LXXI, 1.
— Alloxantine. *Ann.*, LXXI, 1 ; LXXIII, 56, 123.
— Caséine. *Ann.*, XLV, 251.
RODER. — Acide phényl-glucazone-carbonique. *Bull. chim.*,, XLVII. 611,
— Indols dérivant de l'acide m-hydrazine-benzoïque. *Ber.* CXLVII, 611.
RŒMER. — Carbamate de propyle. *Bull. chim.*, XXI, 17.
RŒSLER. — Acide chromosulfocyanique et ses sels. *Ann.* CXLI, 185 ; *Bull. chim.*, VIII, 328. (1867).
ROMBURGH. — Action de l'acide azotique sur le benzamide et ses dérivés. *Bull. chim.*, XLVIII, 290.
— Méthylbenzamide. *Rec. des Pays-Bas*, IV, 388.
ROOD. — Propriétés optiques des fulminurates. *Ann.*, XCV, 291.
ROORDA SMIT. — Préparation de l'acétamide. *Bull. chim.*, XXIV, 539.
ROSE (F.). — Albuminate de mercure. *Ann. Pogg.*, XXVII, 132.
ROSENTIELH. — Acide o-amido benzoïque. *Compt. rend.* LXIX, 35.
ROSING et SCHISCHKOFF. — Oxalane. *Ann.* CVI, 255.
ROSSI. — Nitrile homocuminique. *Ann. suppl.*, I. 159.
ROSSUM. — Acide thiocinnamique. *Zeitschr. f. Chem.*, 362 (1866).
ROTH. — Acétamide et aldéhydes. *Ann.*, CLIV, 72; *Bull. chim.*, XIV, 304.
— Benzylène dibenzamide. *Bull. chim.*, XIV, 304.
ROUELLE LE JEUNE. — Urée. *Journ. de méd.* (1773).
ROUSSIN. — Extraction de l'urée. *Bull. chim.*, 29 (1859).
ROWNEZ. — Sébamide. *Chem. Soc. quart. Journ.*, IV, 334.
RUDNEW. — Acétanilide nitré. *Zeitschr. f. Chem.*, 202 (1871). *Bull. chim.*, XVI, 128.
— Dibutylsulfo-urée tertiaire. *Bull. chim.*, XXXIII, 300.
— Isosulfocyanate d'amyle tertiaire. *Bull. chim.*, XXXIII, 300.
— Diméthyléthylcarbine-thio-sulfocarbamates de diméthyléthyl- et de triméthyl-carbinamine. *Bull. chim.*, XXXIII, 300.
RUDOLPH. — Benzoyliodanilide. *Ber.*, XI, 81.
— O-amidophényluréthane et o-phénylène-urée. *Ber.*, 1295 (1879).
RÜGHEIMER. — Dérivés de l'acide hippurique par action du perchlorure de phosphore. *Bull. chim.*, XLVII, 526.
RULING. — Analyse de l'albumine. *Ann.*, LVIII, 301.
— Caséine. *Ann.*, LVIII, 308.
— Fibrine. *Anu.*, LVIII, 311.
— Sur l'albumine végétale. *Ann.*, LVIII, 306.

S

SACC. — Murexide. *Bull. de la Soc. chim. de Mulhouse*, XXVI, 305.
SACHSSE. — Dosage de l'asparagine. *Bull. chim.*, XVIII, 550.
SALKOWSKI. — Hippurate ferrique. *Journ. f. prakt. Chem.*, CII, 127.
— Dianisylsulfo-urée. Sulfocarbimide. *Ber.*, 1012 (1871).
— Acide phénacéturique. *Ber.*, XVII, 3010.
— Amides nitrotoluyliques. *Ber.*, XVII, 507.
— Nitrile m-amido-α-toluylique. *Ber.*, XVII, 508.
— Cyanure d'amidobenzyle. *Ber.*, XVII, 508.
— Acide méthylhydantoïque. *Bull. chim.*, XXII, 72.
— Propetones. *Jahresb. Thierch.*, 23 et 72 (1880).
— Acide taurocarbamique. *Bull. chim.*, XX, 447 (1873).
SALKOWSKI (E.) et SALKOWSKI (H.). — Acide phénacéturique. *Ber.*, 653 (1879).
SALOMON. — Oxaléthyluréthane. *Bull. chim.*, XXII, 276.
— Sulfocarbonates. *Bull. chim.*, XIX, 501, 561 ; XVIII, 228 ; XXI, 348.
SANDMEYER. — Nitrile bromobenzoïque. *Ber.*, XVIII, 1495.
— Éther imidocarbonique. *Bull. chim.*, XLVII, 328.

Sarauw. — Action de l'oxychlorure de carbone sur les corps de la série du diazoamidobenzol. *Ber.*, XIV, 2442; *Bull. chim.*, XXXVII, 319.
Th. de Saussure. — Gluten. *Ann. chim. et phys.*, XI, 379.
Schaal. — Préparation de l'asparagine. *Bull. chim.*, XV, 89.
— Formation d'asparagine. *Bull. chim.*, XV, 89 (1871).
Schabus. — Cristaux d'acide hippurique. *Sitzung. d. Acad. d. Wiss. Wien*, 211 (juillet 1850).
Schaer. — Oxydation de l'indigotine. *Ber.*, 140 (1875).
Schaffer. — Dibromacétamide. *Bull. chim.*, XV, 215.
— Benzamide. *Bull. chim.*, XXI, 465.
— Hydrate de dibenzamide. *Ann.*, CLXIX, III; *Bull. chim.*, XXI, 465.
Schalfejeff. — Pélargonamide. *Ber.*, 1252 (1873).
Scheele. — Albumine. *Opusc.* II, 104.
— Sur l'albumine végétale. *Opusc.* II, 103.
— Acide urique. *Mém. de chim.*, I, 199; trad. franç. Dijon, 1785.
Scheitz, Marsh et Geuther. — Sur un isomère de l'oxamide. *Zeitsch. für Chem.* [2], IV, 300.
Scherer. — De l'albumine. *Ann.*, XI, 1.
— Origine de l'albumine. *Zeits. für Wissensch. Zool.*, I, 88.
— Caséine. *Ann.*, XL, 1.
— Épidermose. *Ann.*, XL, 55.
— Légumine. *Ann.*, XL, 40.
— Paralbumine. *Journ. f. prakt. Chem.*, LIV, 402; *Ann.*, LXXXII, 135.
Scheven. — Arachidamide. *Ann.*, XCVII, 262.
Schichuzky. — Azonaphtaline. *Ber.*, 1454 (1874).
Schiefer. — Alloxane. *Ann.*, LV, 253.
— Allophanate d'amyle. *Ann.*, LIX, 23.
— Acide alloxanique. *Ann.*, LV, 293; LVI, 1.
— Acide hydurilique. *Ann.*, CVI, 11.
— Valéronitrile. *Ann.*, LIX, 16.
Schiefer et Baeyer. — Dialuramide. *Ann.*, CXXX, 172.
Schiel. — Acide chloreux et urée. *Ann.*, CXII, 73; *Rép. de chim. pure*, 190 (1860).
Schiff. — Acétylène-urée. *Ann.*, CLXXXIX, 157.
— Acroléine-urée. *Ann.*, CLI, 203.
— Isosulfocyanate d'éthyle. *Ber.*, 1191 (1877).
— Phénylsénévol. *Ber.*, 567 (1876); *Ber.*, 1191 (1877).
— Recherche et dosage des sulfocyanates. *Ann.*, CX, 203.
— Sulfocyanates et perchlorure de phosphore. *Ann.*, CVI, 116.
— Urée et furpurol. *Ber.*, 773 (1876).
— Pyromucanilide. *Ber.*, XIV, 849.
— Camphimide et camphonitrile. *Ber.*, XIII, 1491.
— Urées aldéhydiques. *Ann.*, CLI, 186.
— Triphénylbiuret. *Bull. chim.*, XIV, 285.
— Naphtylurée. *Chem. Gaz.*, 211 (1857).
— Dérivé du diphénylsuccinamide, en présence d'œnanthol à 160 degrés. *Ann.*, CXLVIII, 336.
— Éthlysalicyldiuréide. *Bull. chim.*, XII, 60.
— Phosphanilides. *Zeits. für Chem.*, 609 (1869); *Bull. chim.*, XIII, 351.
Schiller. — Amides anilido-pyrotartriques. *Ber.*, XVIII, 1039.
Schischkoff. — Constitution de l'acide fulminique. *Compt. rend.*, LI, 99; *Rép. de chim. pure*, 295 (1860).
— Éthers fulminuriques. *Ann.*, XCVII, 61.
— Acide isocyanurique et dérivés. *Ann. chim. et phys.* [3], XLIX, 310; *Ann.*, XCVII, 53; CI, 213.
— Binitroacétonitrile. *Bull. chim.*, 83 (1862).
Schischkoff et Rosing. *Ibid.*, *Compt. rend.*, XLV, 273; *Ann.*, CIV, 249.
Schlacdenhauffen. — Acétonitrile. *Compt. rend.*, XLVIII, 228.
— Cyanure d'éthyle. *Rép. de chim. pure*, 251 (1859); *Compt. rend.*, XLVIII, 228.
— Cyanure d'amyle. *Rép. de chim. pure*, 261 (1859).
— Électrolyse des sulfocyanates. *Journ. de Pharm.* [3], XLIV, 100.
Schliefer. — Point d'ébullition du valéracétonitrile. *Ann.*, LIX, 16 (1846).
— Formation de l'allantoïne. *Ann.*, LXVII, 216.
— Dérivés sulfuriques de l'hydrindine. *Ann.*, XX, 20.
— Acide urique. *Ann.*, LV, 253; LVII, 214.
— Sur la série urique. *Ann.*, LV, 253; LVI, 1; LVII, 214
— Acide β-naphtylhydrazine-pyruvique. *Ann.*, CCXXXVI, 174; *Bull. chim.*, LVII, 613.

Schliefer et Baeyer. — Action de la chaleur sur le cyanure de potassium et la murexide. *Jahresb.*, 327 (1860).
Schlossberger. — Acide taurocholique. *Ann.*, CIV, 91.
Schlossberger et Geiger. — Origine de l'albumine. *Arch. f. physiol.* Heildelberg, V, 391.
Schlumberger et Sacc. — Essai de teinture à la murexide. *Bull. Soc. de Mulhouse*, XXV, 242.
Schmeltzer et Birnbaum. — Phosphate d'urée. *Bull. chim.*, XII, 257 (1869).
Schmetzer. — Tyrosine. *Inaug. dissert.* Erlangen (1862).
Schmidt. — Amidoazoxybenzol. *Zeits. f. Chem.*, 417 (1869). *Bull. chim.*, XIII, 162.
— Préparation de l'azobenzol. *Bull. chim.*, XXXII, 643.
— Nitroazoxybenzol. *Bull. chim.*, XIII, 162.
— Trinitroazoxybenzol. *Bull. chim.*, XIII, 247.
— Benzamide et oxychlorure de carbone à 160 degrés. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], V, 35.
— Carbonyle-dibiuret. *Bull. chim.*, XVII, 399.
— Carbonyle-diuréide. *Bull. chim.*, XVII, 398 (1872).
— Diacétylurée. *Bull. chim.*, XVII, 401 (1872).
Schmidt et Bennewitz. — O-azochlorophénétol. *Bull. chim.*, XXI, 456.
Schmidt et Mœhlau. — O-azophénéthol. *Bull. chim.*, XXXII, 664.
Schmidt et Sachtleben. — Isobutylformamide. *Ann.*, CXCIII, 102.
Schmiedeberg et Schlutzen (O.). — Acide cynurénique. *Ann.*, CLXIV, 155; *Bull. chim.*, XVIII, 465.
Schneider. — Séléniure de cyanogène. *Zeits.*, 128 (1867).
Scholvien. — Acide isocyanilique. *Bull. chim.*, XLVI, 525, 526.
— Sur le fulminate de mercure. *Journ. prakt. Chem.* [2], XXXII.
Schultz. — Benzoyltrichlorotoluide. *Ann.*, CLXXXVII, 279.
— Anilide dichlorobenzoïque. *Ann.*, CLXXXVII, 269.
— Azoxylène. *Ber.*, 476 (1884).
— Azotoluène. *Ber.*, 469 (1884).
— Dérivés amidés de l'azotoluène. *Ber.*, 469 (1884).
— M-crésylalcalamide. *Ann.*, CLXXXVII, 279.
Schulze. — Acide thiodiglycollamidique. *Bull. chim.*, VI, 395 (1866).
— Thiodiglycollimide. *Bull. chim.*, VI, 395 (1866).
Schulze et Urich. — Glutamine. *Ber.*, 85 (1877).
Schultzen et Nencki. — Phénylglycocolle. *Ber.*, 566 (1869).
Schunck et Römer. — Indigopurpurine. *Ber.*, 2311 (1879).
Schuster. — Métoxybenzylènedibenzamide. *Bull. chim.*, XIV, 313.
Schutzenberger. — Constitution des matières albuminoïdes. *Conférence à la Soc. chim.*
— Constitution des matières albuminoïdes. *Ann. phys. et chim.* [5], XVI, 289.
— Substances albuminoïdes. *Dict. Wurtz.*
— Action de l'hydrate de baryte sur l'albumine. *Bull. chim.*, II, 578 (1885).
— Albumine. *Dict. Wurtz.*
— Caséine. *Dict. Wurtz.*
— Hémialbumine. *Bull. chim.*, XXIII et XXIV.
— Glutimide. *Bull. chim.*, XXIII, 433.
— Constitution de la laine et des similaires. *Bull. chim.*, II, 568 (1879).
— Relation entre les principaux termes du groupe urique. *Traité de chim.*, V, 128.
— Composés indigotiques. *Traité de chim.*, V, 530, 560.
— Remarques sur l'acide sulfo-uramique sulfuré. *Traité de chim. gén.*, IV, 269.
— Acétate de cyanogène. *Compt. rend.*, LIV, 154; *Ann.*, CXXIII, 271; *Thèse pour le doctorat*, Strasbourg (1863).
— Murexide. *Traité des mat. color.*, I, 406; *Traité de chim. gén.*, IV, 481.
— Tyrosine. *Bull. chim.*, XXI, 265 (1874); XXIV, 145 (1875).
Schutzenberger et de Lalande — Réduction de l'indigo par l'hydrosulfite de soude. *Bull. chim.*, XVI, 182; XX, 11.
Schutzenberger et Schwartz. — Action du chlorure de benzoyle sur l'indigotine. *Compt. rend.*, LVI, 1050.
Schraube. — Tétraméthyl-p-diamido-azoxybenzol. *Ber.*, 619 (1875); *Bull. chim.*, XXIV, 410.
Schreibler. — Amide dictylglyoxylique. *Zeits. f. Chem.*, 168 (1870).
Schreiner. — Éthylméthylurée. *Journ. prakt Chem.* [2], XXII, 353.
Schröder. — Diéthylurée. *Ber.*, 1071 (1880).
— Coagulation du sang. *Groningue*, 46 (1820).
Schwanert. — Pyromucamide. *Ann.*, CXVI, 28.
— Acide sulfohippurique. *Ann.*, CXII, 59.

Schwanert. — Composés chlorés obtenus par action du perchlorure de phosphore sur l'acide hippurique. *Ann.*, CXII, 59.
— Acide amidohippurique. *Ann.*, CXII, 59; *Rép. de chim. pure*, 597 (1859).
Schwartz. — Amides melliques. *Ann.*, LXI.
— Préparation de l'acide hippurique. *Ann.*, LIV, 29.
— Hippurates. *Ann.*, LIV, 29; LXXV, 192.
— Oxydation de l'acide hippurique. *Ann.*, LXXXVI, 201.
— Formation du benzamide. *Ann.*, LXXV, 195.
— Paramide ou mellimide. *Ann.*, LXVI, 52.
Schwebel. — Phénylglycocolle. *Ber.*, 2046 (1877).
— Hydantoïne. Phénylhydantoïne. Crésylhydantoïne. *Ber.*, 2048 (1877); 1128 (1878).
Scrugham. — Formation du benzonitrile. *Ann.*, XCII, 218.
Seguin. — Sur l'albumine végétale. *Ann. de chim.*, XCII, 5.
Seifert. — Action du sodium sur l'acétamide. *Bull. chim.*, XLV, 600.
Sell. — Éthylsulfocarbimide. *Ber.*, XX, 273.
Sell et Biedermann. — Action de l'hydrogène sur le fulminate de mercure. *Ber.*, 89 (1872).
Sell et Zierold. — Isonitrile chlorobenzoïque. *Ber.*, VII, 1237.
Selmi. — Légumine. *Journ. pharm.* [3], IX, 265.
Sendzink. — Azobenzol et HBr. *Bull. chim.*, XIV, 290.
Senhofer. — Action naphtalinetétrasulfonique. *Ber.*, 1486 (1875).
Senier. — Chlorure cyanurique et acide cyanurique. *Bull. chim.*, XLVIII, 175.
— Benzamide chauffé avec chlorure ou anhydride benzoïque, ou chlorure de cyanogène. *Ber.*, XIX, 311.
Seiberth. — Acide amidoéthylène-sulfureux et taurine. *Ber.*, VII, 409; *Bull. chim.*, XXII, 287.
Sheper. — Acide hydantoïque spécial. *Ann.*, LXVII, 214.
Silberstein. — Amide de l'acide $C^4H^2O^4[Az(C^{14}H^8)]$, *Ber.*, XVII, 2663.
Simon (F.). — Fibrine. *Mediz. Chim.*, I, 31; I, 55.
Sinner et Lifshütz. — Cyanhydrine du chloral et de l'urée. *Ber.*, XX, 2345, 2351, 2358; *Bull. chim.*, XLIX, 375, 377.
Skey. — Sulfocyanate de mercure et de fer. *Chem. News*, XXX, 25.
— Sulfocyanate de molybdène. *Bull. chim.*, X, 38.
— Dosage des sulfocyanates. *Bull. chim.*, X, 30 (1868).
— Transformation de CyK en sulfocyanate. *Bull. chim.*, XX, 316.
Skinner et Ruhemann. — Phénylsulfocarbazide. *Bull. chim.*, XLIX, 788.
Sloane, Trew, Ehres, Gartner, Lamarck. *Hist. de l'indigo.* Technologie.
Smolka. — Picrate d'asparagine. *Bull. chim.*, XLVI, 587.
Socoloff. — Acide urinilique. *Zeits. f. Chem.*, 78 (1869); *Bull. chim.*, XII, 155.
Sommaruga (de). — Préparation de l'isatine. *Ann.*, CXC, 367.
— Action, en vase clos, de l'ammoniaque sur l'isatine. *Bull. chim.*, XXXI, 37; XXXII, 83.
— Constitution de l'isatine. *Bull. chim.*, XXXVI, 94.
— Isodiphénanthrène-oxytriimide. *Monats. f. Chem.*, 145 (1880).
Soubeiran. — Légumine. *Journ. pharm.*, XII, 52.
Spica. — Amide p-toluylique. *Ber.*, IX, 82.
Spica et Colombo. — Phényl-éthylurées. *Ber.*, 205 (1880).
Spiegel. — Nitrile phénylglycolique (prépar. du). *Ber.*, XIV, 239.
— Nitrile phénylsuccinique. *Ber.*, XIV, 873, 1693.
— Action du bisulfite de soude sur les diazoïques. *Ber.*, XVIII, 1479; *Bull. chim.*, XLV, 608.
Spring et Winsinger. — Culorotaurine. *Ber.*, XV, 446.
Staedeler. — Acide uroxanique. *Ann.*, LXXVIII, 286; LXXX, 119.
— Amide mononitrothiophène-sulfonique. *Ber.*, 530 (1885).
Staedeler et Frerichs. — Urée dans les organes des plagiostomes. *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVI, 58.
Stebbins. — Acide dinitrophénol-o-phénolsulfonique. *Amer. Chem. Journ.*, II, 241.
Steiner. — Trichloracétochloramide. *Ber.*, XV, 1607.
— Sulfocyanates obtenus dans la décomposition des fulminates. *Ber.*, VIII, 1178.
— Purification du fulminate de mercure. *Ber.*, IX, 787.
— Action de l'hypochlorite de chaux sur le fulminate de mercure. *Ber.*, 1177 (1875); 779 (1876).
— Action de l'ammoniaque alcoolique sur le fulminate de mercure. *Ber.*, 518 (1875); 768 (1876).
— Action de la toluidine sur le fulminate de mercure. *Ber.*, 1244 (1874); 518 (1875).
Stenhouse. — Éthers hippuriques. *Ann.*, XXXI, 148.

STEUDEMANN. — O-nitro-p-crésylsulfocarbamate d'éthyle. *Ber.*, 2335 (1883).
— Nitrophénylsénévol. *Ber.*, 548, 2334 (1883).
STOEDEL et KLEINSCHMIDT. — Iso-indol. *Ber.*, 836 (1880).
STOEDEL et RUGHEIMER. — Iso-indol. *Ber.*, 563 (1876).
STOLTE. — Phénylsélénurée. *Ber.*, XIX, 1577. *Bull. chim.*, XLVI, 334.
STRAKOSCH. — Dibenzyloxamide. *Ber.*, V, 694.
— Benzylamine et cyanate d'argent. *Bull. chim.*, XVIII, 331.
STRAUSS. — Crésylène-urée. *Ann.*, CXLVIII, 157; *Bull. chim.*, XII, 62.
STRECKER. — Anilide mésaconique. *Ber.*, XV, 1639,
— Acide taurocholique. *Ann.*, XLVII, 1; LXX, 169, 178.
— Acide urique et HI. *Zeits. f. Chem.*, 215 (1868); *Bull. chim.*, X, 250.
— Acide uroxamique. *Ann.*, CLI, 117; *Bull. chim.*, XIV, 441.
— Cyanamide. *Handb. der Chem.* [3], II, 286.
— Diacétamide. *Ann.*, CIII, 321.
— Acide dialurique. *Ann.*, CXIII, 49.
— Dicyanodiamide. *Lehrb. org. Chem.*, 5e édit. 63.
— Métaconanilide. *Ber.*, XV, 1641.
STRECKER. — Dérivés nitrés de la tyrosine. *Ann.*, LXXIII, 70.
STRECKER et REINECKE. — Action de H naissant sur l'acide urique. *Ann.* CXXXI, 119.
— Acide glycollurique. *Bull. chim.*, III, 304 (1865).
STRECKER et UNGER. — Fibrine. *Ann.*, LX, 114.
STREIFF. — Phénylacétylnaphtalide. *Ann.*, CCIX, 154.
STROHMANN. — Chaleur de combustion de l'asparagine. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXXI, 285.
SUIDA (DE). — Action de l'eau de baryte sur l'acétyldioxindol. *Ber.*, 1327 (1879).

T

TADDÉI. — Glutine. *Journ. f. Chem. u. Physik v. Schweiger*, XXXIX, 514.
TAFEL. — Dibenzoylphénylhydrazine. *Bull. chim.*, XLV, 788.
TAIT. — Phosphanilides. *Zeits. f. Chem.*, 648 (1865).
TATARINOFF. — Cyanamide et chlorure de diméthylanilide. *Ber.*, 2270 (1879).
TANRET. — Putréfaction des peptones. *Compt. rend.*, XCII, 1193.
TAWILDAROW. — Acétamide et aldéhyde. *Bull. chim.*, XVIII, 231.
— Formation de l'aldéhydacétamide. *Ber.*, V, 477; *Bull. chim.*, XVII, 406.
TAYLOR. — Toluides succiniques. *Ber.*, 1225 (1875).
THAN. — Combinaison des sels de platine et du propionitrile. *Ann.*, CVII, 315.
— Sulfocyanates et acide sulfurique. *Ann.* supp., V, 236; *Bull. chim.*, IX, 216.
THÉNARD. — De l'albumine. *Ann. de chim.*, LXVI, 320.
THOMSEN. — Chaleur de combustion du propionitrile. *Thermo-Ch. Unters.*, IV, 567.
— Éther méthylsulfocyanique. *Thermo-Ch. Unters.*, IV, 196.
TIEMANN et FRIEDLANDER. — Amide phénylglycollique. Amide et nitrile phénylamidoacétique *Ber.*, XIV, 1967.
— Benzyluréthane et benzylamine. *Ber.*, XIV, 1970.
TIEMANN et KIESS. — Dérivé phénylhydraziné de l'aldéhyde gluco-o-coumarique. *Ber.*, XVIII, 1955. *Bull. chim.*, XLVI, 380.
TIEMANN et STÉPHAN. — Amide α-anilidopropionique. *Ber.*, XV, 2036.
TOCZINSKY. — Sulfocyanate de glucinium. *Zeits. f. Chem.*, 276 (1871).
TOLLENS. — Essence de moutarde et bromure d'allyle. *Bull. chim.*, 396 (1869).
TOMMASI. — Chloral-acétylurée. *Bull. chim.*, XIX, 242.
— Monochloracétanilide. *Bull. chim.*, XIX, 400.
TOMMASI et MELDOLA. — Trichloracétanilide. *Bull. chim.*, XXI, 398.
TOUSSAINT. — Acide oxamique. *Ann.* CXX, 237.
TRAUBE. — Acides dioxybenzuramiques. *Ber.*, 2128 (1882).
TREADWEL. — Diméthyl. et dipropylkétine. *Ber.*, 1460, 1469, 2158 (1881).
TREADWEL et STEIGER. — Kétine. *Ber.*, 1059 (1882).
TROOST et HAUTEFEUILLE. — Transformation de l'acide cyanique en cyamélide. *Compt. rend.*, LXIX, 48, 202.
TRZCINSKY. — Acide sulfocyanobarbiturique. *Ber.*, 1057 (1883).
— Sulfo-urée. *Ber.*, 1057 (1883).

TSCHIRVINSKY. — Acide sulfoconjugé du phénoldiazobenzol. *Ber.*, VI, 560.
TUTTLE. — Allophanate de phényle. *Jahr.*, 451 (1857).
TYPKE. — Azobenzolrésorcines. *Bull. chim.*, XXX, 282.

U

ULLMANN. — Benzoyl-o-nitro-o-toluide. *Ber.*, XVIII, 1959.
UPPENKAMP. — β-hexylsulfocarbimide. *Ber.*, VIII, 54; *Bull. chim.*, XXIV, 135.
URECH. — Acétonylurée. Lactylurée. *Ann.*, CLXIV, 215; *Bull. chim.*, XIX, 26, 307.
— Formation de lactylurée. *Ann.*, CLXV, 99.

V

VAN T'HOFF. — Sur l'acide cyanacétique. *Bull. chim.*, XXII, 486.
VAN TIEGHEM. — Fermentation de l'urée. *Compt. rend.*, LVIII, 210; *Bull. chim.*, II, 61 (1864).
VAUQUELIN. — Urée. *Ann. chim. et phys.*. XXV, 457.
VAUQUELIN et BUNIRA. — Allantoïne. *Ann. chim. et phys.*, XXXIII, 269.
VAUQUELIN et ROBIQUET. — Asparagine. *Ann. chim. et phys.*, LVII, 88 (1805).
VERDEIL. — Analyse de l'albumine. *Ann.* LVIII, 317.
— Fibrine. *Ann.*, LVII, 317.
VERIGO et JAWORSKY. — Dérivé azoïque du nitrotoluène. *Zeitsch. f. Chem.*. 481, 722 (1864).
VERNEUIL. — Sélénio-urée. *Bull. chim.*, XLI, 599.
— Chlorure de sélénio-urée. *Bull. chim.*, XLIII, 58.
— Bromure, iodure de sélénio-urée, XLIII, 58, 585, 586.
— Combinaison sulfurique de la sélénio-urée. *Bull. chim.*, XLIII, 587.
— Perséléniocyanogène. *Bull. chim.*, XLI, 18.
VILLE. — Cyanamide et acides sulfoconjugés aromatiques. *Compt. rend.*, CIV, 1281.
VILMORIN. — Histoire de l'indigo. *Journ. d'agric. prat.*, 1, 419.
VINSTCHGAU. — Tyrosine et sels mercuriques. *Zeitsch. f. Chem.*, 52 (1871); *Bull. chim.*, XV, 296.
VOGEL. — De l'albumine. *Ann.*, XXX, 22.
— Origine de l'albumine. *Untersuch. üb. Eiter. Eiterung.* Erlangen., 75.
VOGT. — Origine de l'albumine. *Ann.*, XVIII, 338.
VOIT. — Dinitrobenzamide. *Ann.*, XX, 100; *Ann. chim. et phys.* [3], XLVIII, 377.
VOIT, RICHTER, NAUNYNER et RIESS. — Urine du chien. *Arch. anal. phys.*, 381 (1869).
VOLHARD. — Cyanamide pur (prépar.). *Ber.*, CXXII, 126.
— Urées bisubstituées isomères. *Compt. rend.*, LII, 664.
— Ethylène-urée; urées à radicaux polyatomiques. *Mém. cité.*
— Acide sénévolacétique. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], IX, 6.
— Sulfo-urée. *Bull. chim.*, XXII, 123, 126.
— Acide sulfocyanacétique. *Bull. chim.*, XXII, 168 (1874).
— Action de la chaleur sur le sulfocyanate d'ammoniaque. *Bull. chim.*, XXI, 310; XXII, 123.
VOLLRATH. — Amide p-toluylique. *Zeitsch. f. Chem.*, 489 (1866).

W

WACHENDORFF. — Acide uréthane-benzoïque. *Ber.*, 701 (1878).
WALD. — Dérivé de l'azonitroéthyl-p-bromophényle. *Bull. chim.*, XXVI, 369.
WALLACH. — Acétamide et chloral. *Bull. chim.*, XVII, 406.
— Diéthylacétamide. *Bull. chim.*, XXXIV, 235.
— Acide cyanique et chloral. *Ber.*, VIII, 1327.
— Action de la chaleur sur le chloralacétomide. *Ber.*. V, 251; *Bull. chim.*, XVII, 406.
— Base dérivée du nitrile $COAz(C^2H^5)^2CAz$. *Ber.*, 735 (1881).
— Brométhylate de chloroxaléthyline. *Ann.*, CLXXXIV.
— Amide β-dichloracrylique. *Ann.*, CXCIII, 25.
— Chlorure d'oxaméthane et composé phosphoré. *Ann.*, CLXXXIV, 8.
— Acide méthyloxamique. *Ann.*, CLXXXIV, 67.

Wallach. — Chloroxaléthyline et dérivés. *Ann.*, CLXXXIV, 33, 50.
Wallach et Schulze. *Ibid*, *Ber.*, 420, 514 (1880).
Wallach. — Chryséane. *Bull. chim.*, XXIII, 19.
— Métanitriles. *Ann.*. CLXXXIV, 120.
— Sur les oxamides substitués. *Ber.*, 735 (1881).
Wallach et West. — *Ibid.*, *Ann.*, CLXXXIV, 59, etc.
Wallach. — Chlorophosphoryl-tétrachloréthylidénimide. *Ber.*, VIII, 299; *Bull. chim.*, XXIV, 292.
— Dérivé du thiacétamide. *Bull. chim.*, XXXII, 449; XXXV, 249.
Wallach et Bleibtreu. — *Ibid.*, XXXIII, 132.
Wallach et Wusten. — *Ibid.*, *Ber.*, 144 (1883).
Wallach. — Action du perchlorure de phosphore sur le trichloracétamide. *Ann.*, CLXXXIV, 23.
— Action du perchlorure de phosphore sur l'éther éthylcyanoformique. *Ann.*, CLXXXIV, 12.
— Dérivé azoïque de la m-crésylène-diamine. *Bull. chim.*, XLVIII, 607.
— Phénylène diazophénol. *Ber.*, 2825 (1882).
Wallach, Böhringer et Schulze. — Polyiodure et polybromure de diméthyloxamide. *Ann.*, CLXXXIV, 50. *Ber.*, 420 (1881).
Wallach et Hoffmann. — Chlorure d'acétanilide. *Ber.*, 1567 (1875); *Bull. chim.*, XXVI, 184.
— Benzanilde. *Ann.*, CLXXXVI, 79; *Bull*, *chim.*, XXVIII, 269.
Wallach et Kamenski. Action du perchlorure de phosphore sur le trichloracétylamide. *Ann.*, CCIV, 245.
— Diméthylsuccinamide, diméthylfumaramide, éthylphtalimide. *Ber.*, XIV, 170, 171.
— Dithio-oxamilide. *Ber.*, XIII, 527.
Wallach et Kiepenheulr. — Oxyazobenzol. *Ber.*, XIV, 2617; *Bull. chim.*, XXXVII, 319.
Wallach et Léo. — Thiobenzanilide. *Ber.*, 1216 (1876).
Wallach et Liebmann. — Chlorure de benzonilidyle. *Ber.*, XIII, 510.
Wallach et Oppenheim. — Bromochloroxaléthyline. *Ber.*, 1193 (1877).
Wallach et Stricker. — *Ibid.*, *Ber.*, 511 (1880).
Wallach et Pirath. — Dithiodiéthyloxamide. *Ber.*, XII, 1064.
Wallach et Schulze. — Oxamides substitués. *Ber*, 420 (1881); 644 (1882).
— Phénylène diazophénol. *Ber.*, 3020 (1882).
Wallach et Weth. — Méthyloxamide. *Ann.*, CLXXXIV, 57.
Walther. — Caséine. *Ann.*, LVIII. 315.
Wanklin et Gamgèe. — Oxydation de l'acétamide sur le permanganate de potasse. *Bul. chim.*, XXIV, 321.
— Urée et permanganate de potasse. *Journ. af the chem. Soc.* [2], VI, 25.
Wanstrat. — Thiocuminamide *Ber.*, VI, 332.
— Salicylanilide. *Ber.*, VI, 336; *Bull. chim.*, XX, 290.
Warder. — Phénylène diuréide. *Ber.*, 1180 (1875).
Warren et Muller. — Amide térépthalique. *Ann.*, CXXI.
— Tyrosine. *Ann.*. LXIV, 35.
Wartha. — Spectre de l'indigotine. *Ber.*, 334 (1871).
Wasder. — Phénylène-urée. *Ber.*, VIII, 4180; *Bull. chim.*, XXV, 310 (1876).
Weddice. — Éther éthylparacyanoformique. *Journ f. prakt. Chem.* [2], X, 208.
— Acide cyanoformique *Journ. f. prakt. Chem.* [2], X, 199.
— Cyanoformamide. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], X, 215, 217.
— Polymère du trichloracétonitrile. *Bull. chim.*, XLVI, 527.
— Thioxamide, méthyl-, éthyl-, phénylthioxamide. Acide thioxamique. *Journ. f. prakt. Chem.*, [2], IX, 132; *Bull. chim.*, XXII, 169.
— Thioxamates. *Bull. chim.*, XXII, 169; XXIII, 105.
— Dérivés de l'amidobenzamide. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXXVI, 141 à 145; *Bull. chim.*, XLIX, 157.
— Phénylacétamide. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], VII, 100.
Weehler. — Sur l'acide cyanacétique. *Zeit. f. Chem.*, 69 (1867); *Bull. chim.*, VIII, 117.
Weidel et Ciamician. — Palmitonitrile dans le goudron animal. *Ber.*, 65 (1880).
— Valéramide normal. *Ber.*, XIII, 69.
Weidel et Gruber. — Formation de bromodichromazine. *Ber.*, X., 1137.
Weidenbusch. — Albumine. *Ann.*, LXI, 371.
Weith. — Benzonitrile. *Ber.*, 210 (1873).
— Carbéthylphénylimide. *Bull. chim.*, XXVI, 168; *Ber.*, 1530 (1875); *Bull. chim.*, XXVI, 168.

WEITH. — Carbodiphénylimide. *Bull. chim.*, XXI, 312; XXII, 82; XXIII, 509; XXVII, 182.
— Carbodiphényle. *Bull. chim.*, XXI, 312; XXII, 82; XXIII, 509; XXVII, 182.
— Diphénylurée symétrique. *Ber.*, 820 (1876).
— Phénylcyanamide et HS. *Bull. chim.*, XXVII, 183.
— Diphénylcyanamide. *Bull. chim.*, XXIII, 37.
— Formation de phénylbiuret. *Ber.*, 1744 (1877).
— Sulfo-urées bisubstituées. *Ber.*, VIII, 1523.
WEITH et EBERT. — Tétracrésylmélamine. *Bull. chim.*, XXV, 108.
WELTZIEN. — Acide cyanique. *Ann.*, CXVII, 219.
— Cyanurate d'urée. *Ann.*, CXXXII, 219.
— Urée et anhydride phosphorique. *Ann.*, CVII, 219; CXXXII, 219; *Bull. chim.*, III, 303 (1865).
WENGHÖFFER. — Acétanilide chloré. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XVI, 456.
— Diacétodiamidosulfobenzide. *Journ. f. prak. Chem.* [2], XVI, 459.
WERIGO. — Sur l'azobenzol, l'azoxybenzol et leurs dérivés. *Ann.*, CLXV, 189; *Bull. chim.*, X, 421; XIX, 371.
— Dibromazobenzol. *Bull. chim.*, XIX, 370.
— Dérivés de l'hydrazolbenzol. *Ann.*, CLXV, 194; *Bull. chim.*, XIX, 371.
— Produits substitués de l'azobenzol. *Ann.*, CXXX, 176, etc.; CLXV, 189, etc.
WERIGO et ÉGHIS. — Acide bromocyanobutyrique. *Journ. der Chem. russ. Gesells.*, VII, 143.
WERTHER. — Cristaux d'urée. *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXV, 5.
— Combinaison d'urée et de sels. *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXVI, 51; *Ann. de Millon*, 388 (1846).
WESELSKY et BENEDIKT. — Orthoazophénol, tétrabromo-o-azophénol-p-dioxyazobenzol. *Bull.*, 398 (1878).
— Trioxybiazobenzol. *Bull. chim.*, XXXII, 1340.
WETTZIEN. — Cyamélide. *Ann.*, CXXXII, 224. *Bull. chim.*, III, 303 (1865).
WEYL. — Fermentation pancréatique de la tyrosine. *Ber.*, 354 (1879).
WICHELHAUS. — Méthényldiacétyl-diamine (formation). *Zeits. f. Chem.*, 307 (1870).
WICHELHAUS et VON DECHEND. — Induline. *Ber.*, 1609 (1875).
WIDMANN. — Acides dichloronaphtalinesulfoniques et dérivés. *Ber.*, 963, 2231 (1879).
— Tétrachlorure de chloro-naphtaline-α-sulfonique. *Ber.*, 2228 (1879), et β-sulfonique. *Idem.*, 959.
— Constitution du glycolurile. *Bul. chim.*, XLVII, 320.
WIEDEMANN. — Action de la chaleur sur l'urée. *Ann. Pogg.*, LXXIV, 67.
WILL. — Éther imidothiocarbamique *Ber.*, 338, 343, 1486 (1882); *Ber.*, 1489, 1490, 1492 (1881).
— Action des bromures d'éthylène et de propylène sur les sulfo-urées bisubstituées. *Bull. chim.*, XXXVI, 566.
— Phénylthiosulfocarbamate d'éthylène. *Ber.*, 345 (1882).
— Sulfo-urée substituées. *Ann.*, LII, 1.
WILL et BIELSCHOWSKI. — Dérivés de l'acide thiocarbamique et de l'acide thiosulfocarbamique. *Ber.*, 1312, 1313, 1314 (1882).
— Éthers imidothiocarbamiques. *Ber.*, 1312 (1882).
— Crésylthiocarbamates d'éthyle, de méthyle et d'éthylène. *Ber.*, 1313, 1316 (1882).
WILL et KÖRNER. — Cyanure d'éthyle. *Ann.*, CXXV, 257; *Jahr.*, 495 (1863).
WILL et LAUBENHEIMER. — Nitrile o-oxyphényl acétique. *Ann.*, CXCIX, 150.
WILL et WARRENTRAPP. — Légumine. *Ann.*, XXXIX, 291.
WILLE. — Phénylthiocarbamate d'éthylène. *Ber.*, 344 (1882).
WILLEGERODT. — Formule grap. du diamidogène. *Bull. chim.*, L, 561.
— Dibromodiphénylurée. *Ber.*, 602 (1878).
WILLEGERODT et FERKO. — Dinitroso-nitroazobenzine. *Bull. chim.*, L, 416.
WILLIAMS. — Préparation de l'urée. *Bull. chim.*, IX, 322 (1868).
WILLIAMSON. — Cyanure d'amyle. *Phil. Mag.*, VI, 205.
— Urée formée par oxydation de l'oxamide. *Ann. de Millon*, 304 (1849).
WILM et WISCHIN. — Diphénylurée, Phénylcarbamate d'éthyle, etc. *Bull. chim.*, XI, 252.
— Anilide anilidoacétique. *Zeits. f. Chem.*, 74 (1868).
WISLICENUS. — Amide benzoyllactique. *Ann.*, CXXXIII, 272, 277, etc.
— Formation d'acide hydantoïque. *Ann.*, CLXV, 103.
— Benzolactamide. *Ann.*, CXXXIII, 25; *Bull. chim.* [2], IV, 279.
— Formation de lactamide avec l'acide dilactique. *Ann.*, CXXXIII, 257; *Bull. chim.* [2], IV, 275.
WITT. — Acétanilide chloré. *Ber.*, 1226 (1875); *Bull. chim.*, XXI, 365.
— Acide sulfoné de la fluorindine. *Ber.*, XX, 1538; *Bull. chim.* XLVIII, 563.

Witt. — Sur l'azophénie. *Ber.*, XX, 2659; *Bull. chim.*, XLIX, 310.
— Préparation des azoïques. *Ber.*, XVIII, 2912; *Bull. chim.*, XLVI, 83.
— Tolunaphtyldrazines isomères. *Ber.*, XX, 577; *Bull. chim.*, XLVII, 976.
— Matières colorantes azoïques des bases secondaires de la β-naphtylamine. *Ber.*, XX, 571; *Bull. chim.*, XLVII, 975.
Wleügel. — Acide kétine-dicarbonique. *Ber.*, 1050 (1882).
Wöhler. — Allantoïne. *Ann.*, LXX, 220.
— Acide cyanique. *Ann. Pogg.*, I, 117; V, 335.
— Acide sulfocyanique. *Ann. de Gilbert*, LXIX, 271.
— Acide urique. *Ann. chim. et phys.*, XLIII, 64 (1850).
— Action de l'eau surchauffée sur l'acide urique. *Ann.*, CIII, 117.
— Cyanurate d'argent et d'ammoniaque. *Ann.* LXII, 241.
— Amide mellique. *Ann.*, XXXVII (1841).
— Coagulation de l'albumine. *Ann.*, XLI, 238.
— Origine de l'albumine. *Ann.*, LVIII, 98.
— Fibrine du sang. *Ann.*, XLI, 238.
— Paramide ou mellimide. *Ann.*, XXXVII, 268 (1841).
— Urée. *Ann. chim. et phys.*, XXXVII, 330 (1828).
— Urée dans la liqueur amniotique. *Ann.*, LVIII, 98.
— Urée dans l'humeur aqueuse et vitrée. *Ann.*, LXVI, 128.
— Distillation sèche de l'acide urique. *Ann. chim. et phys.*, XLIII, 64.
Wöhler, Claus et Philipp. — Sulfocyanates. *Bull. chim.*, VIII, 176 (1867).
Wölkel. — Chlore et sulfocyanate de potasse. *Ann. Pogg.*, LVIII, 152.
— Hydromellon. *Ann. Pogg.*, LVIII, 151; LXI, 375.
— Acide sulfocyanique. *Ann. Pogg.*, LVIII, 133; LXI, 353; LXII, 106, 607.
— Nitrile phénylglycollique. *Ann.*, LII. 361.
Wolff. — Sulfocyanate de nickel. *Fresenius Zeits.*, XVII, 38.
Wolkoff (Anna). — Amide cymène sulfonique argentique. *Bull. chim.*, XVII, 363.
Wollner. — Base dérivée de la cyanméthine. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXXIX, 132.
Wreden. — Dosage de l'acide hippurique. *Bull. chim.*, X, 287 (1868); *Rép. de chim. pure*, II 61 (1860).
Wurtz. — De l'albumine. *Ann. phys. et chim.* [3], XII, 217.
— De l'albumine. *Compt. rend.*, XVIII, 700.
— Fibrine. *Ann. phys. et chim.* [3], XI, 253.
— Allophanate d'amyle. *Compt. rend.*, XXIX, 186.
— Action de I ou de Cl sur l'acide urique. *Compt. rend.*, LXXVI, 1548.
— Carbamates alcooliques. *Ann. chim. et phys.* [3], XXX, 483, 450, 461; *Compt. rend.*, XXXVII, 182.
— Carbimides. *Ann. chim. et phys.* [3], XLII, 43.
— Cyanure d'amyle. *Ann. chim. et phys.* [3], LI, 358.
— Cyanurates alcooliques. *Ann. chim. et phys.* [3], XLII, 57.
— Éthylformamide. *Ann. chim. et phys.* [3], XLII, 56.
— Éther butylcyanique polymère. *Ann. chim. et phys.* [3], XLII, 164.
— Distillation d'un mélange de cyanate d'éthyle et d'acide acétique. *Ann. chim. et phys.* [3] XXX, 491; XLII, 53.
— Diglycollamide, diglycollimide. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIX, 351.
— Urées composées. *Compt. rend.*, XXVII, 210 (1846); XXXII, 414; *Bull. chim.*, VII, 141 (1867).
— Phényléthylurée. *Compt. rend.*, XXXII, 417.
— Urée dans des liquides animaux. *Compt. rend.*, XLIX, 52.
— Chlore et urée. *Compt. rend.*, XXIV, 436.
— Uréthane. *Compt. rend.*, XXII, 503. *Journ. de pharm.* [3], XX, 10.
— Amyluréthane. *Journ. de Pharm.*, XX, 22.
— Lactaméthane. *Ann. chim. et phys.* [3], LIX, 175.
— Acide méthyloxamique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXX, 465.
— Oxamides substitués. *Ann. chim. et phys.* [3], XXX, 464.
Wurtz et Friedel. — Lactamide. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIII, 108.
— Action des alcalis sur le lactéthylamide. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIII, 110.
Wurtz et Henninger. — Carboxéthylcarbimide. *Bull. chim.*, XLIV, 26.
— Éthylcarbimide. *Bull. chim.*, XLIV, 28. Carboxyluréthane; *Bull. chim.*, XLIV, 28.

Y

Yvon. — Sur l'urée. *Thèse de l'école de pharmacie de Paris*, 1875.

Z

Zander. — Amide monobromophényldisulfonique. *Ann.* CXCVIII.
Zeise. — Acides sulfocarbamiques. *Ann. chim. et phys.*, XXVI, 66 (1842).
Ziegler. — Roshydrazine et matières colorantes. *Ber.*, XX, 1557. *Bull. chim.*, XLVIII, 565
Zimmermann. — Glycolylamidodiphényle. *Ber.*, XIII, 1966.
Zincke. — Constitution des produits dérivant des sels diazoïques et de la β-naptylamine. *Ber.*, XVIII, 3132; *Bull. chim.*, XLVI, 231.
— Dérivé diazo-imidé de l'o-amido-azotoluène. *Bull. chim.*, XLVI, 232.
Zincke et Jaenke. — Diazohydrure du pseudocumène. *Ber.*, XXI, 540; *Bull. chim.*, XLIX, 980.
Zincke et Lawson. — Composés imidés de l'azotoluène. *Ber*, XX, 1176; *Bull. chim.*, XLVIII, 567.
— Préparation et description de composés azimidés. *Ann.* CCXL, 110 à 133; *Bull. chim.*, XLIX, 871.
— Acétylazimidotoluène. *Bull. chim.*, XLIX, 872.
Zincke et Rathgen. — Benzolazonaphtol, Toluolazonaphtol et isomères de la série de l'hydrazine. *Bull. chim.*, XLVII, 621.
Zinin. — Benzimide. *Rev. Scient.*, III, 44.
— Formation du formonaphtalide. *Ann.*, CVIII, 229
— Dinaphtylurée. Dinaphtylsulfo-urée. *Rép. de chim. pure*, 148 (1859).
— Naphtylformamide. *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIV, 376; *Rép. de chim.*, 148 (1859).
— Naphtylthiosinamine. *Journ. f. prakt. Chem.*, LVIII, 173.
— Amide phénylglycollique. *Zeits. f. Chem.* 710 (1868).
— Sulfo-urées bisubstituées. *Ann.*, LXXXIV, 346.
— Uréides. Urées à radicaux acides. *Ann. chim. et phys.* [3], XLIV, 57.
Zöller et Grete. — Amylxanthate de potassium. *Compt. rend.*, LXXXI, 194.
Von Zotta. — Chloroplatinate de diéthyl-hydrazinurée. *Bull. chim.*, XXVI, 170.
Züblin. — Éther p-azotoluène-acétylacétique. *Ber.*, 1419 (1878).
— Dérivés de l'acide azophénylacétylacétique. *Ber.*, 1417 (1878); *Bull. chim.*, XXXII, 74.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE 1
Classification de Gerhardt 5

CHAPITRE II

COMPOSÉS ORGANIQUES DÉRIVÉS DES COMBINAISONS FONDAMENTALES DE L'AZOTE 11
Définition des amides 16

CHAPITRE III

CLASSIFICATION DES AMIDES 18

I

AMIDES ET NITRILES DÉRIVÉS DES ACIDES A FONCTION SIMPLE . . . 19
1° Amides primaires. Formation. Réactions fondamentales. Action du brome. Transformation en bases 19
2° Amides secondaires 24
3° Amides tertiaires 25
4° Amides quaternaires 25
Nitriles des acides monobasiques à fonctions simples. Réactions générales des nitriles, etc. 26
AMIDES DES ACIDES MONOBASIQUES EXAMINÉS AU POINT DE VUE DE LA THÉORIE ATOMIQUE 29
AMIDES DÉRIVÉS DES ACIDES BIBASIQUES A FONCTION SIMPLE 31
Amides biammoniacaux. Amides biammoniacaux primaires ou diamides primaires. Formation. Propriétés, etc. 31

Diamides secondaires et tertiaires. 34
Amides mono-ammoniacaux. Formation. Propriétés. Acides amidés secondaires et tertiaires. 35
NITRILES DES ACIDES BIBASIQUES SIMPLES 37
Nitriles biammoniacaux. Nitriles monoammoniacaux. 37
AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES AU POINT DE VUE DE LA THÉORIE ATOMIQUE. 39
AMIDES DES ACIDES TRIBASIQUES A FONCTION SIMPLE. 43
AMIDES DES ACIDES POLYBASIQUES A FONCTION SIMPLE. 45

II

DEUXIÈME CLASSE : AMIDES DÉRIVÉS DES ACIDES A FONCTION COMPLEXE

DEUXIÈME CLASSE : AMIDES DÉRIVÉS DES ACIDES A FONCTION COMPLEXE. 47
AMIDES DES ACIDES-ALCOOLS. 47
AMIDES DES ACIDES-PHÉNOLS 51
AMIDES DES ACIDES-ALDÉHYDES. 52
AMIDES D'ACIDES POLYATOMIQUES 53
AMIDES DES ACIDES A FONCTION COMPLEXE AU POINT DE VUE DE LA THÉORIE ATOMIQUE 54
Amines. Amides. 59
AMIDES DES ACIDES TRIATOMIQUES. 60
AMIDES D'ACIDES POLYATOMIQUES. 62

III

TROISIÈME CLASSE : AMIDES DES ALCALIS ORGANIQUES ALCALAMIDES

Définition des alcalamides. 64
Isomérie des alcalamides 66
Divisions des alcalamides. 69

IV

CLASSIFICATION ATOMIQUE DES AMIDES. 82

CHAPITRE IV

AMIDES NON CARBONÉS. 89

CHAPITRE V

NOTIONS COMPLÉMENTAIRES SUR LES AMIDES ET ÉTUDE SPÉCIALE DE CERTAINES VARIÉTÉS D'AMIDES. 93

I

AMIDES PROPREMENT DITS. 93
Préparation. Conditions thermiques de formation. Formation directe. Vitesse de formation. Décomposition des amides par l'eau et les acides étendus. 94-98

Action de l'acide azoteux 98
— azotique 99
Action du brome en solution alcaline. Transformations des amides en amines. Combinaisons avec les chlorures métalliques 99
Action du chlorure de zinc sur les amides de la série grasse 100
Action du perchlorure de phosphore 101
Formation d'iso-indol 103
Acides amidés et amides-acides 104

AMIDES AROMATIQUES 105
Formation. Préparation. Isomérie. Propriétés 106-108
ALCALAMIDES DÉRIVÉS D'UNE AMINE AROMATIQUE 109
AMIDES SULFURÉS 111
ALCALAMIDES DES ACIDES AROMATIQUES ET DES AMINES AROMATIQUES 111
AMIDES DÉRIVANT D'HYDROCARBURES NITRÉS 112
— DES GLUCOSES 112
— DES DIACÉTONES 113

II

NITRILES 113
Historique. Constitution. Formation et préparation 113-117
Remplacement de AzH^2 par C^2Az 118
Propriétés des nitriles. Action de l'eau oxygénée. Action sur le benzyle. Transformation en imides. Action des radicaux organo-métalliques et du chlorure d'aluminium 118-122
Nitriles aromatiques polyazotés; oxygénés; des alcalis organiques . . 122-125
Préparation des nitriles en partant des formylamides aromatiques . . . 125

III

IMIDES 126
Historique et définition 126
Formation et préparation 130
Propriétés générales. Propriétés physiques et propriétés chimiques . . . 132
Action des chlorures d'imides sur les amines. Amidines 133
Sels des imides 135
Éther des imides 136
Composés imidogénés. Imines 139
Alcalimides. Uréides 140
Composés imidés divers 141
CLASSIFICATION DES IMIDES : I. MONIMIDES. — II. DIIMIDES. — III. TRIIMIDES. 142

IV

SÉRIE DU CYANOGÈNE 143
Notions théoriques sur la série du cyanogène 143
Action de l'eau sur le cyanogène 146
Action des acides sur le cyanogène 146
Formation de l'acide cyanhydrique 147
Action de l'eau sur l'acide cyanhydrique 147
Action des acides 148

Action des aldéhydes 148
Formation de l'acide cyanique 149
Action des métaux et des radicaux alcooliques 149
Hydratation de l'acide cyanique 149
Formation d'éthers du carbimide 150
Condensation de l'acide cyanique; hydratation des acides condensés . . . 150
Formation de l'acide cyanique vrai 151
Formule du cyanamide 152
Dérivés de l'acide cyanique (isocyanique ou carbimide). Urées. Uréides . . 153

V

DÉRIVÉS DIAZOIQUES 154
Notions générales. Historique. Définition 154-158
Les azoïques sont des composés incomplets 159

GÉNÉRALITÉS SUR LES DÉRIVÉS AZOIQUES ET DIVISION DES CORPS AZOIQUES 161
Corps azoïques symétriques 161
Corps azoïques dissymétriques 163
Dérivés des acides 165
Propriétés générales de ces composés 165
Dérivés azoïques à fonction mixte 167
Dérivés triazoïques 168
Développement de la théorie générale des diazoïques 168

I. — COMPOSÉS AZOIQUES 173
Formation. Composés amidoazoïques. Composés ozoïques doubles. Propriétés des composés azoïques. Composés oxyazoïques. Formation 173-178

II. — COMPOSÉS DIAZOIQUES 179
Origine des combinaisons diazoïques 182
Préparation. Propriétés 185
Réaction de Sandmeyer 188
Actions des amines, des dérivés nitrogénés, des phénols 189
Réactions donnant des produits de décomposition 190
Composés diazoamidés 192
Remarques sur la constitution des diazoamidés 193
Produits d'addition des composés diazoïques 196

VI

AZYLINES ET INDULINES 197

VII

MATIÈRES ALBUMINOIDES 199
Composition et constitution 199
Caractères chimiques et produits d'hydratation des albuminoïdes 201

DEUXIÈME PARTIE

DESCRIPTION DES AMIDES

Ordre de description des amides. 205

CHAPITRE PREMIER

AMIDES DES ACIDES A FONCTION SIMPLE
AMIDES DES ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^4$

I

AMIDES DE L'ACIDE FORMIQUE

Formamide. 206
Dérivés du formamide. Dérivés alcooliques. 208
Dérivés des acides chloro et cyano-formiques. 211
Nitrile formique. 213

II

AMIDES DE L'ACIDE ACÉTIQUE

Acétamide. 217
DÉRIVÉS DE L'ACÉTAMIDE PAR SUBSTITUTION D'UN HALOGÈNE A L'HYDROGÈNE DU GROUPE AzH^2. 222
DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DE L'ACÉTAMIDE. 225
Diacétamide. 227
Dérivés alcooliques. 228
Triacétamide. 229
Triacétodiamide. 229
AMIDES DES ACIDES ACÉTIQUES CHLORÉS, BROMÉS ET IODÉS. 231
Monochloracétamide. Dichloracétamide. Trichloracétamide. Trichloracétyléthylamide. Tétrachloracétamide. 231-234
Acétamides bromés. Mono-di- et tribromacétamide. 235
Acétamides iodés. Iodo et diiodoacétamide. Acétamides chlorobromés. . . 236
Cyanacétamide. 237
DÉRIVÉS SULFURÉS DE L'ACÉTAMIDE. 237
Sulfocyanoacétamide. Amides sulfoacétiques. Thioacétamide. Amide sulfodiacétique. Sulfacétamide. 237-239

COMBINAISONS AVEC LES ALDÉHYDES 239
Aldéhydacétamide. Chloralacétamide. Chloraldiacétamide. Trichloréthylidène-diacétamide. Chloraldichloracétamide. Bromalacétamide. Butylchloralacétamide 239-241
Nitrile acétique. 241
Acétonitrile. Cyanure de méthyle. Combinaisons avec les acides et avec les sels 243
ACTION DE L'ACÉTATE DE POTASSIUM. ACETOXYACÉTONITRILE. 244
ACTION DU SODIUM SUR L'ACÉTONITRILE. 245
CYANMÉTHINE. Sels. Bases dérivées de la cyanméthine. 245-248
Nitriles des acides chloro et bromoacétiques. 248
Chloracétonitrile. Dichloro et trichloracétonitrile. Polymère du trichloracétonitrile. Diamidoperchlorométhylcyanidine 248-251
DÉRIVÉS OXYALCOOLIQUES DES CHLOROACÉTONITRILES 252
Bromo et dibromo-acétonitriles. 253

ACÉTONITRILES NITRÉS

NITROACÉTONITRILE (acide fulminique). 253
Constitution. Principales réactions. Sels. 253-257
Fulminate de mercure. 258
ACTION DU NITRATE DE MERCURE SUR L'ALCOOL. 262
Fulminate d'argent. Fulminates doubles d'argent. Fulminate de cuivre. . 263
Acide fulminurique. 266
Constitution de l'acide fulminurique. 267
Fulminurates. 267
Éthers fulminuriques ou isocyanuriques. 270
ACIDES CHLORÉ ET BROMÉ. 271
Acide chlorofulminurique et acide bromofulminurique. 271
Acide isofulminurique. Fulminuramide. 272
— métafulminurique. 273
— β-isofulminurique. 274
— isocyanilique. 275
Nitroacétonitrile (polymère). 276
Diniroacétonitrile. 277
Trinitroacétonitrile. 278

III

AMIDES DE L'ACIDE PROPIONIQUE

Propionamide. 280
Dérivés chlorés, bromés et iodés. 281
Dérivé amidé du propionamide. 284
— acétique du propionamide. 284
Propionitrile. 285

ACTION DU CYANURE DE MÉTHYLE SUR LE PROPIONITRILE EN PRÉSENCE DU SODIUM

Cyanméthéthine. 290
olymère du cyanure d'éthyle, ou cyanéthine et ses dérivés. 292

Isomère de la cyanéthine 294
Dérivés substitués de la cyanéthine 295
Bases dérivées de la cyanéthine par action successive de l'acide chlorhydrique, du perchlorure de phosphore et de l'hydrogène 299
Cyanoconiine. Chlorocyanoconiine. Oxycyanoconiine. Oxéthylcyanoconiine 299-305
ACTION DE L'ACIDE NITREUX SUR LES DÉRIVÉS OXYALCOOLIQUES DE LA CYANÉTHINE. 305
DÉRIVÉS CHLORO ET BROMO SUBSTITUÉS DU PROPIONITRILE 306
DÉRIVÉ AMIDÉ DU PROPIONITRILE 307
— IMIDÉ DU PROPIONITRITLE 308

IV

AMIDES DE L'ACIDE BUTYRIQUE

BUTYRAMIDE 309
AMIDES ISOBUTYRIQUES 311
NITRILES BUTYRIQUES 312

V

AMIDES DE L'ACIDE VALÉRIANIQUE

VALÉRAMIDES 313
VALÉRONITRILES 315

VI

AMIDES DE L'ACIDE CAPROIQUE OU HEXYLIQUE

CAPROAMIDE 318
CAPRONITRILE 319

VII

AMIDES DE L'ACIDE ŒNANTHIQUE OU HEPTYLIQUE

ŒNANTHAMIDE 321
ŒNANTHONITRILE 321

VIII

AMIDES DE L'ACIDE CAPRYLIQUE OU OCTYLIQUE

CAPRYLAMIDE 321
CAPRYLONITRILE 322

IX

AMIDES PÉLARGONIQUES 324

X

AMIDES DE L'ACIDE CAPRIQUE

CAPRAMIDE 325

XI

AMIDES DE L'ACIDE LAURIQUE

Laurinamide. Nitrile 325

XII

AMIDES DE L'ACIDE MYRISTIQUE

Amide. Nitrile. 326

XIII

AMIDES DE L'ACIDE PALMITIQUE

Amide. 327
Nitrile. 328

XIV

NITRILE DE L'ACIDE MARGARIQUE VRAI 328

XV

AMIDE ET NITRILE DE L'ACIDE STÉARIQUE 329

XVI

AMIDE DE L'ACIDE ARACHIQUE 329

XVII

AMIDE DE L'ACIDE MÉLISSIQUE 330

CHAPITRE II

AMIDES DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^4$

AMIDE DE L'ACIDE ACRYLIQUE 331
AMIDES DE L'ACIDE CROTONIQUE 331
Crotonamide. 331
Crotonitrile. 332
AMIDE DE L'ACIDE ANGÉLIQUE 335
AMIDES DES ACIDES OLÉIQUE ET ÉLAIDIQUE 335

CHAPITRE III

AMIDES DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^4$

AMIDE DE L'ACIDE SORBIQUE 337
AMIDES DE L'ACIDE CAMPHIQUE 337
Camphamide 337
Camphonitrile 338

CHAPITRE IV

AMIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-6}O^4$ 339

CHAPITRE V

ACIDES CYANÉS ET SULFOCYANÉS 340

ACIDES CYANÉS 341
Acide cyanoformique 341
— paracyanoformique 342
Acide cyanacétique 343
Acétate de cyanogène 345
Acétyl-cyanacétate de méthyle 346
Acide isocyanacétique 347
Acide cyanopropionique 348
Acide α-isocyanopropionique 349
Acide cyanobutyrique 350

II

Acide cyanocrotonique 350

III

Éthers méthyl et éthyl-cyanoacétoacétique 351
Éthers éthyl-cyanométhyl et éthyl-cyanoéthylacétoacétique 352

IV

Acide cyanomalonique. Éther diéthylique 353

V

COMPOSÉS RENFERMANT C^2Az ET POUVANT ÊTRE CONSIDÉRÉS COMME DES NITRILES DE DIFFÉRENTS ACIDES

Chloro-diéthoxyl et chloro-dipropioxylacétonitrile 354
Triéthoxylacétonitrile. 354
Tripropioxylacétonitrile. 355
Acides pouvant être considérés comme les nitriles d'acides 355

II

ACIDES SULFOCYANÉS. 355
ACIDE SULFOCYANOFORMIQUE 356
— SULFOCYANOACÉTIQUE 356
ÉTHERS SULFOCYANACÉTIQUES. 359
AMIDE SULFOCYANACÉTIQUE. 359
ACIDE RHODANIQUE 360
— SULFOCYANURACÉTIQUE. 362
— SÉNÉROLACÉTIQUE. 363

CHAPITRE VI

AMIDES DÉRIVÉS DES ACIDES BIBASIQUES

I

AMIDES DE L'ACIDE OXALIQUE

OXAMIDE. Historique. Formation. Préparation. Propriétés 364
Combinaisons métalliques 368
DÉRIVÉS ALCOOLIQUES 368
Méthyl-. Diméthyl-. Dinitrométhyl-. Éthyl-. Diéthyloxamide. 368-371
Bases dérivées de l'α-diéthyloxamide par l'action du perchlorure de phosphore. Chloroxaléthyline et ses dérivés. Oxaléthyline. Isochloroxaléthyline. 371-375
β-diéthyloxamide, Triéthyl-, Méthyléthyl-, Dipropyl-, Tétrabromo-dipropyl-. Diisobutyl-, Isoamyl-, Diamyl-, Diallyl-oxamide 375-379
Éthylène-oxamide. Éthylidène-dioxamide 379
OXALLYLHYDRAZINES. 379
SULFOXAMIDE 380
ACIDE OXAMIQUE. Oxamates 381
DÉRIVÉS ALCOOLIQUES. Éthers oxamiques. 384
Acides isomères de ces éthers 388
DÉRIVÉS SULFURÉS. Acide thioxamique. Éther. 394
NITRILE OXALIQUE (CYANOGÈNE) 396

II

AMIDES DE L'ACIDE MALONIQUE

Malonylamide et ses dérivés 398
Imidomalonylamide 401
Nitrile malonique 401

III

AMIDES DE L'ACIDE SUCCINIQUE

Succinamide. Dérivés 402
Trisuccinodiamide 404
Amide de l'acide diamidosuccinique 404
Succinonitrile 405
Acide succinamique. Succinamates 406
Acide éthylsuccinamique 409
— dibromosuccinamique 409
Imide succinique 410
Combinaisons métal. du succinimide 411
Dérivés iodé et chloré 413
— alcooliques 415
Isomère du succinimide 415
Amides se rattachant a l'acide succinique 415

IV

AMIDES DE L'ACIDE PYROTARTRIQUE

Pyrotartramide 416
Pyrotartrimide 416
Glutarimide 417
Glutamine 417
Glutimide 418
Acide glutiminique 419
— diméthylmalonamique 419
Nitrile glutarique 420
— pyrotartrique 421

V

AMIDES DE L'ACIDE ADIPIQUE

Adipinamide 421
Diméthylsuccinimide 422

VI

IMIDE PIMÉLIQUE 423

VII

AMIDES DE L'ACIDE SUBÉRIQUE

Subéramide 423
Acide subéramique 423

VIII

AMIDES DE L'ACIDE ANCHOIQUE OU LÉPARGYLIQUE 424

IX

AMIDES DE L'ACIDE SÉBACIQUE

Sébamide 424
Acide sébamique 425

CHAPITRE VII

AMIDES DES ACIDES BIBASIQUES $C^{2n}H^{2n-4}O^8$

I

AMIDES DE L'ACIDE FUMARIQUE

Fumaramide 426
Acide fumaramique 427
Dérivés de l'acide chlorofumarique 427
Fumarimide 427

II

AMIDES MALÉIQUES

Dérivé de l'acide amidomaléinamique 428
Amide amidomaléique 429
Imide chloromaléique 429
— bichloromaléique 429
— bromomaléique 430
— bibromomaléique 431

III

AMIDES DES ACIDES CITRACONIQUE, ITACONIQUE ET MÉSACONIQUE . 431
Citraconamide 432
Acide citraconamique 432
Citraconimide 433
Monobromo et dibromocitraconimide 433
Amide itaconique 434
Mésaconamide 434

IV

AMIDES DE L'ACIDE CAMPHORIQUE

Camphoramide. 435
Acide camphoramique. Camphoramates. 436
Camphorimide 437
Camphoréthylimide. 438
Camphoréthylimide-éthylimidine et ses sels. 439
Nitrile camphorique 440

CHAPITRE VIII

AMIDES DES ACIDES TRIBASIQUES ET DES ACIDES POLYBASIQUES A FONCTION SIMPLE

AMIDES DES ACIDES TRIBASIQUES. 441
Acide Méthine-tricarbonique. 441
Méthine-tricarbonitrile 442
Amides de l'acide tricarballylique. 443
Amides de l'acide camphoronique 443

II

AMIDES DES ACIDES A FONCTION SIMPLE DONT LA BASICITÉ EST SUPÉRIEURE A TROIS 444

CHAPITRE IX

AMIDES DES ACIDES A FONCTION COMPLEXE DE LA SÉRIE GRASSE

AMIDES DES ACIDES ALCOOLS

AMIDES DES ACIDES ALCOOLS MONOBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES

Établissement de la fonction de l'acide carbonique. 446

I

AMIDES DE L'ACIDE CARBONIQUE

Amides carboniques 452
Acide carbamique 453
Séparation de l'acide carbamique et de l'acide carbonique. Carbamates . 454
Éthers de l'acide carbamique. 459

Éther méthyl-, Éther éthylcarbamique 460
Acétyluréthane. 462
DÉRIVÉS DE L'URÉTHANE PAR SUBSTITUTION D'UN RADICAL ALCOOLIQUE A H DANS LE GROUPE AzH^2 462
Éthers propyl-, isobutyl-, isoamylcarbamiques 464
COMBINAISONS DES ÉTHERS CARBAMIQUES ET DES ALDÉHYDES. Combinaison avec l'aldéhyde ordinaire et ses dérivés. 465
Combinaison avec l'aldéhyde valérique 468
— les aldéhydes aromatiques. 469
ACIDES SULFOCARBAMIQUES ET THIOCARBAMIQUES ET DÉRIVÉS DE CES ACIDES. . . . 469
ACIDES MONOSULFOCARBAMIQUES. 470
ACIDE OXYSULFOCARBAMIQUE 471
Éthers de l'acide oxysulfocarbamique. 472
COMPOSÉS OBTENUS EN REMPLAÇANT H DANS LE GROUPEMENT AzH^2 PAR UN RADICAL ALCOOLIQUE. 475
ACIDE SULFOXYCARBAMIQUE. 476
Éthers sulfoxycarbamiques. 476
Dérivés alcooliques des éthers sulfoxycarbamiques. 479
ACIDE THIOSULFOCARBAMIQUE OU ACIDE DISULFOCARBAMIQUE. 480
Sels. 481
Éthers. 482
ACIDES DITHIOCARBAMIQUES SUBSTITUÉS et éthers de ces acides. 483
Acide triméthylcarbinol-disulfocarbamique. 484
Acide isoamyl-. Acide allyldisulfocarbamique. Sels. 485
Acide sulfosulfuramique. Sels. 486
Acide thiuramique disulfuré. 488

II

GROUPE CYANIQUE

ACIDES CYANIQUES

ACIDE CYANIQUE. 489
Sels de l'acide cyanique. Isocyanates. 491
Éthers isocyaniques. 491
Dérivés alcooliques de l'acide cyanique. 500
Combinaisons avec le chloral 501
ACIDE CYANIQUE NORMAL. 501
Éthers. 502
CYAMÉLIDE. 504
ACIDE DICYANIQUE 504
ACIDE CYANURIQUE 506
Isocyanurates 508
Éthers cyanuriques. 510
DÉRIVÉS COMPLEXES DE L'ACIDE CYANURIQUE. 513
ISOMÈRES DE L'ACIDE CYANURIQUE. Acide α-cyanurique. β-cyanurique et cyanilique. 514
Polymères des éthers cyanuriques. 517
ACIDE CYANURIQUE NORMAL. 517
Éthers. 518

Acides sulfocyaniques. Généralités sur ces acides. Historique 520
Acide sulfocyanique normal 521
Titrage d'une solution d'acide sulfocyanique. 523
Sulfocyanates métalliques. 524-533
Acide chromosulfocyanique et ses sels. 533
Sulfocyanate de chromammonium. 536
Sulfocyanate de cobalt. 537
Sulfocyanates de mercure; de platine. Sulfocyanoplatinites et sulfocyanoplatinates 538-542
Sulfocyanoplatinites. Acide sulfocyanoplatineux. 543
Sulfocyanoplatinates. Acide sulfrcyanoplatinique. 544
Éthers sulfocyaniques. Généralités sur ces éthers. 547
Éthers. 548
Éthers isosulfocyaniques (Sénévols). Généralités sur ces éthers. 552
Éthers. 554
DÉRIVÉS FORMÉS AVEC UN RADICAL ACIDE. 563
Acide disulfocyanique 563
Sels. 564
Éther éthylique. 566
Acide sulfocyanurique. Sels 567
Éthers. 568
Sulfure de cyanogène. 568
Disulfocyanogène. Thionylcyanide 569
Sulfure sulfuré de cyanogène. Pseudo-sulfocyanogène (Persulfocyanogène). 570
Acide persulfocyanique 572
Sels. 574

COMPOSÉS SE RATTACHANT AUX ACIDES SULFOCYANIQUES.

Chryséane. 575
Combinaisons contenant du sélénium. 576
Acide séléniocyanique. 576
Sels. 576
Éther séléniocyanique. 579
Combinaisons avec les carbures bivalents 579
Perséléniocyanogène 580
Combinaisons avec le phosphore, l'arsenic et le silicium 581
Cyanure de phosphore. 581
Sulfocyanure de phosphore. 582
— d'arsenic 582
— de silicium. 582

III

DÉRIVÉS CARBONIQUES MIXTES, OU DÉRIVÉS DE LA FONCTION ALCOOL ET DE LA FONCTION ACIDE

Amide carbamique. **URÉE**. 583
Historique. Origine. 583
Formation de l'urée. 585
Préparation 587

Propriétés physiques 589
— chimiques 590
Détermination de la présence de l'urée 594
DOSAGE DE L'URÉE 594
Dosage par précipitation 595
— par transformation en sel ammoniacal 505
— par décomposition plus ou moins complète en ses éléments . . . 596
SELS D'URÉE. **Combinaison avec les acides minéraux** 599
— — — **organiques** 601
— — **avec les oxydes** 604
— — **avec les sels** 605
— — **avec un carbimide** 608
COMPOSÉ ISOMÉRIQUE AVEC L'URÉE. ISURET 609
HYDROXYLURÉE OU OXYURÉE 610
HYDROXYLBIURET 612
URÉES COMPOSÉES OU URÉES SUBSTITUÉES 613
URÉES COMPOSÉES ALCOOLIQUES. Historique 613
— DES ALCOOLS MONOATOMIQUES 613
Formation de ces urées 614
Propriétés générales 616
URÉES CONDENSÉES, URÉES A RADICAUX ALCOOLIQUES DI- OU POLYATOMIQUES. Urées dérivant des aldéhydes 617

DESCRIPTION DES URÉES ALCOOLIQUES

Méthylurée 619
Diméthylurée. Tétraméthylurée. Éthylurée. Éthylsémicarbazide 620
Diéthylurées symétriques et dissymétriques et dérivés 621
Tri- et tétraéthylurées 624
Urées méthyléthylées 625
Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Allyl-, Diallylurée (Sinapoline), Éthylallylurée . . . 626

URÉES DES ALCOOLS POLYATOMIQUES ET DES ALDÉHYDES

Éthylène-urée 630
Diéthyléthylène-urée 631
Éthylidène-urée 631
Dichloréthylidène-urée 632
Chloral-urée 632
Œnanthylidène-urée 633
Acryldiurée 634
Acétylène-urée 634

URÉIDES

Définition. Historique 634
Constitution des uréides 637
Mode de formation des uréides 639
Propriétés des uréides 640
Moyen de déterminer si un composé azoté est un uréide 642
CLASSIFICATION DES URÉIDES 643

DESCRIPTION DES URÉIDES

URÉIDES DÉRIVÉS DES ACIDES MONOBASIQUES A FONCTION SIMPLE. Découverte. Historique. Formation. Propriétés 645
FORMYLURÉIDE 646
ACÉTO-URÉIDE 646
Bromacétyl-uréide 647
Chloro 648
Cyanacétique-uréide 648
Cyanacéto-diméthyluréide 648
Méthylacéturéide 649
Chlorométhylchloracéto-uréide 650
Diméthylacéto-uréide 650
Éthylacétyluréide 650
ÉTHYLPROPIONYLURÉIDE 650
BUTYRO-URÉIDE 650
Propylbutyryluréide 651
VALÉRYLURÉIDE. ISOBUTYLVALÉRYLURÉIDE. AMYLCAPROYLURÉIDE 651
ISOAMYLURÉIDE 652
HEXYLŒNANTHYLURÉIDE. CHLOROCROTONYLURÉIDE. DIACÉTYLURÉIDE 652

DEUXIÈME FAMILLE : URÉIDES D'ACIDES BIBASIQUES SIMPLES

PREMIER GENRE : **Combinaison de 1 molécule urée et 1 molécule d'acide bibasique avec élimination de 1 molécule d'eau** 653
ACIDES URAMIQUES 653
Acide oxaluramique ou oxalurique 654
Sels. Recherche de l'acide. Éthers 655
Amides oxaluriques. Oxaluramide ou oxalane 657
Dérivés dyméthylé, phénylé 658
Acide succinurique ou succinocarbamique 658
Amide méthylé. Acide éthylsuccinurique. Succinyldiurée 659

DEUXIÈME GENRE : **Combinaison de 1 molécule d'urée et 1 molécule d'acide bibasique, avec élimination de 2 molécules d'eau et dérivés de ces uréides** 660
Oxalyluréide, ou acide parabanique 660
Parabanates 662
Dérivés alcooliques. Acide méthylparabanique 663
Acide diméthylparabanique ou cholestrophane 664
Combinaison avec l'iodure d'éthyle 665
Malonyluréide, ou acide barbiturique 665
Sels 667
Acide diméthylbarbiturique 667
— bromobarbiturique 668
— dibromobarbiturique 668
— diméthyldibromobarbiturique 669
— nitrobarbiturique, ou acide dilituriquc 669
Nitrobarbiturates ou dilitura tes 670
Acide nitrosobarbiturique, ou acide violurique, ou nitrosomaloxyluréide 671

Sels 672
Acide nitrosonitrobarbiturique, ou violantine 672
— amidobarbiturique ou uramyl, ou murexane, ou dialuramide . . . 672
— uramilique 673
— thionurique ou acide sulfamine-barbiturique 674
XANTHININE 675
Acide dibarbiturique 676
— dibromodibarbiturique 676
Malonylbiuret 676
Acide cyanuromalique 676
Succinylurée 677

TROISIÈME FAMILLE : URÉIDES DÉRIVÉS D'ACIDES MONOBASIQUES ET DIATOMIQUES

PREMIER GENRE : 1° **Uréides à radicaux monovalents neutres** 677
— 2° **Uréides à radicaux monovalents acides** 677
Acide carburamique, ou acide allophanique 677
Sels de l'acide allophanique 678
Éthers allophaniques 679
Carburamide ou amide allophanique. Biuret 681
Hydroxylbiuret. Triéthylbiuret. Éthylidène-biuret 683
Éthénylbiuret, Vinylbiuret, Amylidène-biuret, Allylène-Biuret 684
Carbonyldibiuret 684

DEUXIÈME GENRE : **Uréides à radicaux bivalents** 685
Carbonyldiuréide 685
Glycolyldiuréide ou hydantoine 685
Méthyl-, Éthyl-, Phénylhydantoïne 686
Diuréide glycollique 688
Lactyluréide 688
Trichlorolactyluréide 689
Acétoxyluréide 689
Leucyluréide 690
Acides uramiques 690
Acide glycoluramique ou acide hydantoïque, ou oxacétylurée 691
Hydantoates 692
Acide méthylglycoluramique, ou acide sarcosurique, ou acide hydantoïque. 693
Dioxyméthylacétylurée-diéthylique 693
Acide méthylhydantoïne-carbonique 694
Composé trichlorolactique 694
Acide acétoxyluramique 694
— lacturamique 695
— leucyluramique 695

QUATRIÈME FAMILLE : URÉIDES DÉRIVÉS D'ACIDES TRIATOMIQUES ET BIBASIQUES

PREMIER GENRE : **Uréides à radicaux bivalents acides** 695
Amide malyluréique 695
Acide malyluréique 696
Action du brome sur l'acide malyluréique 697

DEUXIÈME GENRE : **Uréides à radicaux bivalents neutres** 702
Tartronylurée, ou acide dialurique 702
Dialurates 704
Acide hydurilique, ou diuréide malonyl-tartronique 705
Hydurilates 706
Acide hydurilique bichloré 707
— iso-urique 707
Diuréide tartronyl-mésoxalique. Alloxantine 708
Acide alliturique 710
— purpurique. Purpurates 710
Murexide. Murexoïde 713

TROISIÈME GENRE : **Uréides à radicaux trivalents** 714
Tartronyldiuréide, ou acide pseudo-urique 714
Pseudo-urates 716

CINQUIÈME FAMILLE : URÉIDES DÉRIVÉS DES ACIDES ALDÉHYDIQUES OU ACÉTONIQUES MONOBASIQUES

PREMIER GENRE ; **Mono-uréides** 717
Glyoxyluréide 717
Acide alliturique 718
Oxalantine 719
Mono-uréide pyruvique 720
Mono-uréide pyruvique nitré 720
Synthèse de l'acide parabanique 721

DEUXIÈME GENRE. — **Diuréides** 722
Glyoxyldiuréide ou Allantoïne 722
Combinaisons avec les acides et avec les bases 724
Dérivés de l'allantoïne : Méthylallantoïne. Acide allantoïque. Glycolurile. Acide allanique 725
Acide allantoxanique. Allantoxanates 726
Allantoxaïdine 728
Acide hydroxonique 728
Diuréide pyruvique. Pyvurile ou Pyruvile 729
Tribromo-anhydropyruvile 730

TRIURÉIDES

Triuréide dipyruvique 730
Uréides pyruviques condensés 731

SIXIÈME FAMILLE : URÉIDES DÉRIVÉS D'ACIDES ACÉTONIQUES BIBASIQUES 732

Premier genre. — Acide mésoxaluramique ou acide alloxanique. Alloxanates. 733
Acide méthylalloxanique 735
Isoalloxanates 735
Acide alluranique 736

Deuxième genre. — Mésoxalyluréide ou Alloxane 736
Combinaisons métalliques de l'alloxane. Méthylalloxane 738

SEPTIÈME FAMILLE : URÉIDES NON CLASSÉS 739

ACIDE URIQUE. Historique. Origine. Préparation 741
Propriétés de l'acide urique 743
Produits d'oxydation de l'acide urique. Réaction. Dosage 745
URATES 746
Combinaisons avec les acides 749
ACIDE MÉTHYLURIQUE. ACIDE β-MÉTHYLURIQUE OU TRIOXYMÉTHYLPURINE. ACIDE DIMÉTHYLURIQUE. ACIDE β-DIMÉTHYLURIQUE OU TRIOXYDIMÉTHYLPURINE. ACIDE TRIMÉTHYLURIQUE. ACIDE TÉTRAMÉTHYLURIQUE. ACIDE DIÉTHYLURIQUE. ACIDE ISODIÉTHYLURIQUE. ACIDE TRIÉTHYLURIQUE 750

DÉRIVÉS DE L'ACIDE URIQUE

Acide iso-urique. Acide pseudo-urique. Acide uroxanique. Acide oxanique. 753
Acide mycomélinique 756
— purpurique 756
— stryphnique 756
— urinilique 757
— sarcosinurique 757

COMPOSÉS AZOTÉS SE RATTACHANT A L'ACIDE URIQUE

GUANINE 758
Sels. Combinaisons avec les bases. Combinaisons avec les sels 759
OYYGUANINE 761
XANTHINE 761
Sels. Combinaisons avec les bases. Combinaison avec l'azotate d'argent. . 763
PSEUDOXANTHINE 764
SARCINE 765
Recherche et dosage de la sarcine 767
Sels 767

SULFO-URÉE ET SÉLÉNIO-URÉE

SULFO-URÉE ou SULFOCARBAMIDE. Formation. Préparation 768
Propriétés 770
Titrage de la sulfo-urée 772
Combinaisons de la sulfo-urée avec les halogènes 772
— avec les acides. Sels 773
— avec les oxydes métalliques 773
— avec les sels 773
— avec les composés carbonés 774
URÉE SULFOPHOSPHORÉE 777

SULFO-URÉES COMPOSÉES. DIVISION DES SULFO-URÉES COMPOSÉES. . 778

SULFO-URÉES ALCOOLIQUES OU PHENOLIQUES

I. URÉES MONOSUBSTITUÉES. Formation. Propriétés 778
Méthylsulfo-urée. Éthyl-, isopropyl-, butyl-, isoamyl-, hexyl-, octyl-, allylsulfo-urée 780

Combinaisons avec les halogènes et sels de ces combinaisons. Chlorallylsulfo-urée. Bromallylsulfo-urée. Crotonylsulfo-urée. Angelylsulfo-urée. . 782
Oxalylthiosinamine 784
Guanylsulfo-urée. 785
II. Sulfo-urées bisubstituées. Formation. Propriétés. 786
Diméthylsulfo-urée. Diéthyl-. Méthyléthyl-. Dibutyl-. Dihexylsulfo-urée . . 787
III. **Sulfo-urées tri et tétrasubstituées.** Triéthylsulfo-urée. 788
Tétréthylsulfo-urée. 789

SULFO-URÉES COMPOSÉES D'ALCOOLS POLYATOMIQUES

Éthylène sulfo-urée. 789

SULFO-URÉES DÉRIVÉES DES ALDÉHYDES

Éthylène sulfo-urée. 790
Diéthylidène sulfo-urée. 791
Œnanthodisulfo-urée. 791

SULFO-URÉES A RADICAUX ACIDES OU SULFO-URÉIDES

Acétylsulfo-urée. 792
Acide sulfocitraconurique. 792
Acide sulfosuccinurique. 793
Oxalyl-allylsulfo-urée ou Oxalylthiosinamine. 793

SULFO-URÉES A RADICAUX MIXTES

Méthyloxalyl-sulfo-urée ou acide méthylthioparabanique. 793
Acide diméthylthioparabanique. 793

SULFO-URÉIDES DE RADICAUX A FONCTION COMPLEXE

Glycolyl-sulfo-urée (thiohydantoïne, sulfohydantoïne, déhydracétylsulfo-urée). 794
Sels. 795
Dérivés de la sulfo-hydantoïne. 796
Acide sulfo-hydantoïque. 797
— sulfo-uramido-barbiturique. 797
— uro-sulfinique. 799
Éthers sulfo-allophaniques. 799

SÉLÉNIO-URÉE. Sélénio-urée. Formation. Préparation. Propriétés. 801
Combinaisons avec les halogènes. 802
— avec l'acide sulfurique. 803

IV

NITRILE CARBAMIQUE

NITRILE CARBAMIQUE ou CYANAMIDE. Formule du cyanamide. Formation. 804
Préparation. Propriétés. 806

Dérivés métalliques du cyanamide 809
Combinaisons avec les acides. 811

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DU CYANAMIDE.

Méthyl-, Éthyl-, Diéthyl-, Allylcyanamide ou Sinamine, Éthylallycyanamide. 812

DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION DE RADICAUX ACIDES

Acétylcyanamide et ses sels. 815
Diacétylcyanamide, Butyryl-, Isovaléryl-, Lactocyanamide, Succinocyamide, Succinicyanimide, Acide succinocyamique et ses sels. 816
AMIDES CYANAMIDO-CARBONIQUES ET CYANAMIDO-CARBONATES. 819
Acide cyanamido-monocarbonique. 819
Éthers 821
Éther cyanamidodicarbonique 823
Cyanamide et Aldéhyde. Cyanamide-chloral. 824
DICYANAMIDE. 824
Dicyandiamide (Dicarbotétrimide, Param). 825
Dicyandiamidine. Formation. Préparation. Propriétés. Sels. 826
DICYANDIAMIDINE SULFURÉE OU GUANYLSULFO-URÉE. 828
Diguanide. 829
Acide amidodicyanique ou Carbaminocyamide. Sels. 829
CYANURAMIDE 830
Formomélamine.. 831
Acide mélidoacétique. 832
Cyanmélamidine. 833
POLIÈNE. 833
MÉLEM. 834
MÉLAM.. 834
AMMÉLINE. Formation. Préparation. Propriétés. Sels. 835
DÉRIVÉS ALCOOLIQUES. 836
AMMÉLINE SULFURÉE 837

Dérivés du mélam ou de l'ammèline.

Acide mélanurénique ou Acide mélanurique. 838
Ammélide. 839
ACIDES SULFURÉS DÉRIVANT DU MÉLAM ET DE L'AMMÉLINE. 841
Acide sulfomélanurique. 841
Acides sulfoprussiamiques. 842
Chlorocyanamide. 843
Mellon (Hydromellon). 844
Dérivés du mellon. Acide mellonique ou hydromellonique. Mellonures. Acide cyanomélurique 845

CHAPITRE X

SUITE DES AMIDES DES ACIDES MONOBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES DE LA FORMULE $C^{2n}H^{2n}O^{6}$.

II

AMIDES DE L'ACIDE GLYCOLLIQUE

Glycollamide 849
Éthylglycollamide ou Éthoxacétamide 850
Glycoléthylamide 852
Diglycollamide 852
Diglycollimide. Acide diglycollamique 852
Thioglycollamide. Éthylthioglycollamide 854
Acide thiodiglycollamique 854
Imide 855
Thiodiglycollamide 855
Nitriles dérivés de l'acide glycollique : Nitrile éthylglycollique 855
Nitrile de l'acide méthylglycollique bichloré. Nitrile éthyldichloroglycollique 856
Dichloropropioxylacétonitrile. Dichloro-isobutoxylacétonitrile 857

III

AMIDES LACTIQUES

Lactamide 857
Acide lactamidique 858
Dérivés éthylés. Lactaméthane et Lactéthylamide 858
Amide trichlorolactique 859
Lactimide 860
Nitrile lactique 860
— trichlorolactique 861
— dibromolactique 862
— tribromolactique 862
— hydracrylique 862

IV

AMIDES DES ACIDES OXYBUTYRIQUES 863

V

AMIDES DES ACIDES OXYVALÉRIQUES 865
Leucine 867

VI

AMIDES OXYCAPROIQUES OU AMIDES DES ACIDES $C^{12}H^{12}O^{6}$.

Amide oxycaproïque 867
Nitriles de formules $C^{12}H^{11}AzO^{2}$. Nitrile α-oxy-isobutylacétique et nitrile diéthyloxalique 867

VII

AMIDE α-OXYŒNANTHIQUE 868

VIII

AMIDE ET NITRILE α-OXYCAPRYLIQUE 868

AMIDES DES ACIDES MONOBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES DE LA FORMULE $C^{2n}H^{2n-6}O^{6}$.

I

Amide pyromucique 869
Pyromucamide diamidé 869

DÉRIVÉS DE L'AMIDE PYROMUCIQUE

Pyromuco-éthylamide. Cloropyromuco-éthylamide. Amides monobromo-dibromo-tribromopyromucique 870
Nitrile pyromucique 872

II

Acide éthylpyroméconamique. Dérivé acétylé 872

AMIDES DES ACIDES MONOBASIQUES ET DIALCOOLIQUES DE LA FORMULE $C^{2n}H^{2n}O^{8}$.

Isotrichloroglycéramide 873

CHAPITRE XI

AMIDES DES ACIDES BIBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES

I

AMIDES DE L'ACIDE TARTRONIQUE

Acide tartronamique 875
Tartronamide 876

II

AMIDES MALIQUES

Amides maliques et amide acide de l'acide méthyltartronique ou acide méthyltartronamique 876

AMIDES DES ACIDES BIBASIQUES ET DIALCOOLIQUES

I

AMIDES TARTRIQUES

Amides tartriques 877
Tartramides. Tartramide droit. Tartramide gauche. Amide racémique. . . . 878
Acide tratramique. Formation. Préparation. Propriétés. Sels 879
Tartramate d'éthyle. 880

II

Nitrile bioxyadipinique. 881

AMIDES D'ACIDES BIBASIQUES ET TÉTRA-ALCOOLIQUES

I

AMIDE DE L'ACIDE SACCHARIQUE

Saccharamide. 881

II

AMIDE DE L'ACIDE MUCIQUE

Mucamide. 882
Déhydromucamide. 882

CHAPITRE XII

AMIDES DES ACIDES TRIBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES

I

AMIDES DE L'ACIDE CITRIQUE

Amides de l'acide citrique. 884
Acide citromonoaminique. 884
— citrazinique. 885
Éthers 886
Dérivé diacétylé 886
Acide citrodiamique. 887
Citramide. 887

II

AMIDES DE L'ACIDE MÉCONIQUE ET DE SON DÉRIVÉ L'ACIDE COMÉNIQUE

Acide méconamique 888
Coménamide. 889

AMIDES DES ACIDES TRIBASIQUES ET DIALCOOLIQUES

Amide complexe de l'acide désoxalique 889

CHAPITRE XIII

AMIDES DES ACIDES ÉTHERS

Acides sulfamiques et sulfamidés 890
Sulfamate de méthyle (Sulfaméthylane) 891
Acide diméthylsulfamique 891
Diméthylsulfamide 892
Tétraméthylsulfamide 892
Acide éthylsulfamique 892
Acide diéthylsulfamique 893
Amide diméthylsulfamique 893
Amide diéthylsulfamique 894
Acide anhydrotriéthylsulfamique 894
TAURINE, ou acide amido-éthane-sulfonique, ou acide amido-éthylène-sulfureux. Origine 894
Formation. Préparation. Propriétés 895
Sels de taurine 897
Recherche de la taurine 897
Action de l'eau de baryte sur la taurine 898
Chlorotaurine 898
DÉRIVÉS ALCOOLIQUES. Méthyl-, diméthyl-, triméthyltaurine. Éthyl-, diéthyltaurine. Allyltaurine 898
Taurobétaïne 900
Taurocyamine ou tauroglycocyamine. Méthyltaurocyamine. Diméthyltaurocyamine 901
Acide taurocholique. Origine. Préparation. Propriétés. Taurocholates . . . 901
Recherche de l'acide taurocholique 904
Acide hyotaurocholique 905
Acide taurochénocholique 906
Dérivés de l'acide taurochénocholique 907
Acide chénocholique 907
Amide de l'acide cholalique 907

CHAPITRE XIV

AMIDES DES ACIDES ALCALIS

Amides des acides alcalis 909
Amide amido-acétique ou amido-acétamide. Glycinamide. Amide glycocollique. 909
Amide diglycollamidique 909

Amide triglycollamidique 910
ASPARAGINE ou althéine. Asparamide. Amide aspartique. Amide amidosuccinique. Origine 910
Constitution 911
Préparation. Propriétés. 911
Solubilité de l'asparagine. 915
Détermination quantitative de l'asparagine 915
Combinaisons avec les acides 916
Dérivés métalliques 917

CHAPITRE XV

AMIDES DES ACIDES ALDÉHYDIQUES ET ACÉTONIQUES

Amides des acides aldéhydiques et acétoniques 919
AMIDES DE L'ACIDE GLYOXYLIQUE 919
Amide de l'acide diéthylglyoxylique. 919
— de l'acide diisobutylglyoxylique 920
AMIDE PYRUVIQUE 920
NITRILE PYRUVIQUE (cyanure d'acétyle). 921
Cyanure de trichloracétyle. 921
Nitrile monobromopyruvique. 922
AMIDE DE L'ACIDE PROPIONYLFORMIQUE. 922
NITRILE DE LA FORMULE $C^8H^5AzO^2$:
Nitrile éthénylglycollique. 922
Cyanure de propionyle. 923
Épicyanhydrine 923
CYANURE DE BUTYRYLE 923

AMIDES DES ACIDES EN $C^{10}H^8O^6$

Amide de l'acide formobutyrique 924
— de l'acide formo-isobutyrique. 924
— de l'acide lévulinique. 924
NITRILE EN C^{12} :
CYANURE D'ISOVALÉRYLE 925
AMIDE MÉSOXALIQUE 925

DEUXIÈME FASCICULE

AMIDES AROMATIQUES

DESCRIPTION DES AMIDES AROMATIQUES. ORDRE DE DESCRIPTION . . 929

CHAPITRE PREMIER

AMIDES DES ACIDES AROMATIQUES MONOBASIQUES A FONCTION SIMPLE

I

AMIDES DE L'ACIDE BENZOÏQUE

Benzamide 930
Sels de benzamide et produits d'addition. Chlorhydrate de benzamide. Benzamide mercurique. Bromure de benzamide. Benzoylchloramide. . . 932
Nitrobenzamide. Dinitrobenzamide 934
Amidobenzamide 934
Acétyl-o-amidobenzamide 936
Anhydroacétyl-o-amidobenzamide 936
O-amidobenzométhylamide 937
O-méthylamidobenzamide et dérivés 938
Benzoyl-o-amidobenzamide et dérivés 938
Benzoyl-o-amidobenzométhylamide et dérivé 239
DÉRIVÉS ALCOOLIQUES 939
Méthyl-, Diméthyl-, Éthyl-, Diéthyl-, Camphylbenzamide. Éthylène-dibenzamide 940
Benzoyl-sulfocarbimide 941
Acide benzoyl-éthylthiocarbamique 942
Amide benzoyl-lactique 942
Acide benzoylmalamique 942
Dibenzamide. Formation. Préparation. Propriétés. Sels 943
Benzonitrile. Formation. Préparation. Propriétés 944
Isomère du benzonitrile 947
Polymère du benzonitrile. Cyaphénine 948
Combinaisons avec le brome : Bromure. Bibromure 948
ACTION DES ACIDES CHLORHYDRIQUE ET BROMHYDRIQUE 949
— DE L'ACIDE SULFURIQUE FUMANT 949
Benzimidobenzamide 949
COMBINAISONS AVEC LES ALCOOLS 950

AMIDES DES PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE BENZOIQUE

AMIDES DES ACIDES CHLOROBENZOÏQUES 951
Amide de l'acide o-chlorobenzoïque. Chlorobenzonitrile 951
Amide de l'acide m-chloro-benzoïque. Nitrile 951
Amide et anilide de l'acide p-chlorobenzoïque 952
Amide de l'acide mp-o-dichlorobenzoïque 952
Amides de l'acide (a) o-m-dichlorobenzoïque 952
Amides de l'acide trichlorobenzoïque 952
Nitrile de l'acide perchloré 953
AMIDES DES ACIDES BROMÉS 953
— DES ACIDES IODOBENZOÏQUES 954
AMIDES DES ACIDES NITROBENZOÏQUES. o-nitrobenzonitrile. m-nitrob. p-nitrobenzonitrile 955

AMIDES SE RATTACHANT A L'ACIDE BENZOÏQUE

Amide de l'acide benzoïque et de la glycollamine, et dérivés de cet amide . . . .
ACIDE HIPPURIQUE ou benzoylglycocolle. Historique. Origine. Constitution . . . 956
Préparation. Propriétés 958
Dsaage de l'acide hippurique 960
Hippurates 961
Éthers hippuriques 963
AMIDE HIPPURIQUE 963

DÉRIVÉS DE L'ACIDE HIPPURIQUE. ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE

Chlorure hippurique 963
Anhydride hippurique 964
ACIDE CHLOROHIPPURIQUE. Acide monochloro. Acide dichlorohippurique 965
ACIDES BROMOHIPPURIQUES 965
— IODOHIPPURIQUE 966
ACIDES NITROHIPPURIQUES. Acide méta 966
Acide para 968
Acide sulfohippurique 968
— amidohippurique 968
— hippurylamidoacétique 969
Amide hippurylamidoacétique 970
Acide diazohippurique 970
PRODUITS D'OXYDATION DE L'ACIDE HIPPURIQUE 971
PRODUITS DE RÉDUCTION :
1° En liqueur acide; 2° en liqueur alcaline 971
Acides hydrobenzurique, hydrobenzylurique, hydroxybenzylurique 971
BENZOYLLEUCINE 972

II

AMIDES DES ACIDES TOLUIQUES ET DES ACIDES ISOMÈRES

I. — AMIDES DE L'ACIDE α-TOLUYLIQUE OU PHÉNYLACÉTIQUE . . . .
Phénylacétamide 972
Acide phénacéturique 973

Acide ditoluyldiamidopiruvique 974
Nitrile α-toluylique, ou cyanure de benzyle 974
Bromure de phénylbromacétimide 975
CYANBENZINE 975
BENZACINE. 976
AMIDES DE L'ACIDE P-CHLOROPHÉNYLACÉTIQUE :
Amide. Nitrile. 976
AMIDES DES ACIDES α-TOLUYLIQUES BROMÉS 976
— DES ACIDES α-TOLUYLIQUES IODÉS 977
AMIDES DES ACIDES NITRO-α-TOLUYLIQUES :
Nitrile de l'acide o-nitro, ou cyanure nitrobenzylique. . . . . .
— m-nitro . . . .
Amide et nitrile de l'acide p-nitro 977
AMIDES DES ACIDES AMIDO-α-TOLUYLIQUES :
Nitrile ou cyanure d'amidobenzyle . . . .
OXINDOL. Nitrile m-amido. . . . .
— p-amido. . . . .
— p-acétamido . . . .
— p-diacétamido 979
AMIDE ET NITRILE DE L'ACIDE PHÉNYLAMIDOACÉTIQUE. 981
Amide phénylméthylamidoacétique ou phénylsarcosine 981
II. — AMIDES DE L'ACIDE O-TOLUYLIQUE :
Amide. Nitrile. 982
AMIDES DE L'ACIDE CHLORO-O-TOLUYLIQUE. 983
— P-BROMOTOLUYLIQUE 984
Nitrile de l'acide o-amido-o-toluylique 984
III. — AMIDES DE L'ACIDE M-TOLUYLIQUE OU ACIDE ISOTOLUYLIQUE, ET AMIDES DE L'ACIDE AMIDO-TOLUYLIQUE. 985
IV. — AMIDES DE L'ACIDE P-TOLUYLIQUE. 985

III

AMIDES DE L'ACIDE MÉSYTILÉNIQUE ET ISOMÈRES

Amides de l'acide diméthylbenzoïque. 987
Amides de l'acide xylilique 987
Amide de l'acide mésytilénique 987

IV

AMIDES DE L'ACIDE HYDROCINNAMIQUE ou homotoluique, ou acide benzylacétique, ou acide β-phénylpropionique. Amide. Nitrile. Amide de l'acide p-amidé. 987

AMIDES DE L'ACIDE α-PHÉNYLAMIDOPROPIONIQUE OU PHÉNYLALANINE 988

VI

AMIDES DE L'ACIDE CUMINIQUE ET ISOMÈRES

I. — AMIDES DE L'ACIDE CUMINIQUE :
Cuminamide. Cumonitrile. 990

Amides des acides nitrocuminiques 991
— de l'acide amidocuminique 991
II. — Thiocuminamide 992

VIII

AMIDES DES ACIDES HOMOCUMINIQUE ET ISOMÈRES

I. — Amides de l'acide homocuminique 992
II. — Amides de l'acide carbocuminique 993

CHAPITRE II

AMIDES DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^4$

AMIDES DE L'ACIDE CINNAMIQUE

Cinnamide. Nitrile cinnamique. P-nitrocinnamide 994
Amide thiocinnamique 995

II

AMIDES DES ACIDES $C^{22}H^{12}O^4$

AMIDE DE L'ACIDE PHÉNYLANGÉLIQUE 996

III

AMIDE DE L'ACIDE CUMÉNYLACRYLIQUE 996

CHAPITRE III

AMIDES DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^4$

AMIDES DE L'ACIDE PHÉNYLPROPIOLIQUE et série de l'indigo 997
Indigo blanc. Origine. Préparation. Propriétés. 999
Indigosulfate blanc 1000
INDIGO. Étude des indigos du commerce. Historique. Origine. Culture. Préparation. 1001
Purification de l'indigo du commerce. 1004
Étude des variétés d'indigos du commerce. Indigo d'Asie, d'Afrique, d'Amérique 1005
Composition des indigos du commerce 1007
Essai de l'indigo. Dosage de l'indigotine. 1009
Tableau de la richesse de plusieurs variétés d'indigo du commerce . . . 1013

GÉNÉRALITÉS SUR LES MODES DE FORMATION DE L'INDIGOTINE 1014
Composés indoxyliques 1014
Diisatogène. 1016
INDIGOTINE 1017
Procédés synthétiques de formation :
I. — Au moyen de l'isatine. 1017
II. — Au moyen du diphénylacétylène orthonitré. 1018
III. — Au moyen de l'action d'un alcali sur un mélange d'acétone at d'aldéhyde benzoïque orthonitré 1018
IV. — Au moyen de l'acide orthonitrophénylpropiolique 1020
Procédés non synthétiques de formation 1020
Propriétés de l'indigotine. Propriétés physiques. 1021
Propriétés chimiques. Action des réducteurs. Action des oxydants. Action des alcalis 1022
ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE. Acide sulfo-indigotique. Préparation. Propriétés. Sels. Acide sulfopurpurique. Préparation. Propriétés. Sels 1024
DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'INDIGO. Dibromo-indigo. Dinitro-indigo. Diamido-indigo 1027
EMPLOI INDUSTRIEL DE L'INDIGO 1028
ISOMÈRES et POLYMÈRES de l'indigotine. Indigopurpurine. Indirubine. 1032
CONSTITUTION DE L'INDIGO 1033
Indine. Formation. Préparation. Propriétés. 1034
Dichlorindine. Tétrachlorindine. Bibromindine. Indine nitrée. 1034
Dérivés de l'indine. Hydrindine. 1036
ISATINE. Formation. Préparation. Propriétés. Constitution. Nitro-isatine. Chlorure isatique 1037
Dérivés métalliques de l'isatine 1041
Dérivés chlorés et bromés. Chlorisatine. Bichlorisatine. Bromisatine. Bibromisatine. 1042
Dérivés ammoniacaux de l'isatine : Imésatine. Imasatine. Acide isamique. Isamide. Isatimide. Dérivés des isatines chlorées et bromées. 1043
Combinaisons avec les bisulfites alcalins 1047
Dérivés sulfonés et dérivés sulfureux. Isatosulfites. Chlorisatosulfites. Bromisatosulfites. 1047
Dérivés à radicaux alcooliques 1048
— à radicaux acides 1049
INDOPHÉNINE. Bromo-indophénine. 1049
ISATHIDE. Formation. Préparation. Propriétés. Dérivés chlorés, bromés et sulfurés. Sulfisatide. Acide sulfisataneux 1050
Isatane 1053
Isatopurpurine. 1053
Isatone. Isatochlorine 1054
DIOXINDOL OU ACIDE HYDRINDIQUE. 1054
Nitrosodioxindol 1055
Acétyle-dioxindol. Chlorure de chloroxindol 1056
TRIOXINDOL OU ACIDE ISATIQUE, ou acide ortho-amido-phénylglyoxylique. . . 1057
Isatates 1058
Dérivés chlorés et bromés du trioxindol. Acide chlorisatique et ses sels. Acide dichlorisatique et sels. Acide monobromo- et acide dibromisatique. 1058

Dérivés substitués acides de l'acide isatique

Acide acétyl-isatique. Acide acétyl-hydrindique. Acide acétylbromisatique. 1060
ACIDE ISATIQUE ISOMÈRE (acide méta-isatique) ou ACIDE MÉTA-AMIDOPHÉNYLGLYOXYLIQUE 1061
INDOL. Formation. Préparation. Propriétés. 1062
Iso-indol. Pseudo-indol. 1064
POLYMÈRES DE L'INDOL. Indoline. 1065
Indoïne 1066
Oxindol 1066
Indoxyle. 1068
Acide indoxylsulfurique 1069
Nitroso-indoxyle 1069
Éthylindoxyle. 1069
CONSTITUTION DE L'OXINDOL 1070
ACIDE INDOXYLIQUE. ACIDE ÉTHYLINDOXYLIQUE. Éther éthylindoxylique. Éther indoxanthique. Éther nitroso-indoxanthique. . . . .
ACIDE ÉTHYLOXALYLANTHRANILIQUE. Éther éthylindoxylique. 1070
Éther isatogénique 1073

CHAPITRE IV

AMIDES DES ACIDES AROMATIQUES BIBASIQUES A FONCTION SIMPLE DE LA FORMULE $C^{2n}H^{2n-10}O^8$

I

AMIDES DES ACIDES PHTALIQUE, ISOPHTALIQUE ET TÉREPHTALIQUE

I. — AMIDE DE L'ACIDE O-PHTALIQUE. Acide phtalamique. Phtalamates. Phtalimide. Sels. Éthylphtalimide. Allylphtalimide. 1074
II. — AMIDES DE L'ACIDE ISOPHTALIQUE OU M-PHTALIQUE. Amide. Nitrile . . . 1078
III. — AMIDES DE L'ACIDE TÉRÉPHTALIQUE OU ACIDE P-PHTALIQUE. Amide. Nitrile. Amide bromotéréphtalique. Amide nitrotéréphtalique 1078
Amide de l'acide téréphtalosulfonique 1079

II

AMIDES DE L'ACIDE P-XYLÈNEDICARBONIQUE OU ACIDE PHÉNYLÈNE-DIACÉTIQUE

Amide. Nitrile. Dithioxylène-dicarbonamide 1080

III

NITRILE PHÉNYLSUCCINIQUE. 1081

AMIDES DES ACIDES POLYBASIQUES A FONCTION SIMPLE

AMIDES DE L'ACIDE MELLIQUE

Mellamide. Paramide ou mellimide 1082
Acide euchroïque. Formation. Préparation. Propriétés. Sels. 1083
Acide paramique ou acide paramidique 1085

CHAPITRE V

AMIDES DES ACIDES AROMATIQUES A FONCTION COMPLEXE

AMIDES DES ACIDES ALCOOLS

I

AMIDES DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^6$.

I. AMIDES DE L'ACIDE PHÉNYLGLYCOLLIQUE

Amide. Nitrile 1086

II. AMIDES DES ACIDES EN $C^{18}H^{10}O^6$.

Amides de l'acide phényl-α-lactique. 1087
— des acides nitrophényllactiques. 1088

III. AMIDES DES ACIDES EN $C^{24}H^{16}O^6$.

Amide *p*-isopropyl-*o*-nitrophényllactique.. 1090

IV. AMIDES DE L'ACIDE ALANTIQUE.

II

AMIDES DES ACIDES ALCOOLS $C^{2n}H^{2n-10}O^6$.

Amides de l'acide phényloxycrotonique. Nitrile (hydrocyanure d'aldéhyde cinnamique ou cyanhydrate d'aldéhyde cinnamique). 1091
Phénylcrotonylurée. 1092

CHAPITRE VI

AMIDES DES ACIDES PHÉNOLS

PREMIÈRE CLASSE

PREMIER GROUPE : **Amides des acides monobasiques et monophénoliques.**

AMIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-8}O^{6}$.

I

AMIDES DES ACIDES OXYBENZOÏQUES

1° AMIDES DE L'ACIDE *o*-OXYBENZOÏQUE

SALICYLAMIDE 1092
DÉRIVÉS ALCOOLIQUES. Méthyl-, Éthyl-, Isopropylsalicylamide 1095
DISALICYLAMIDE 1096
ACIDE SALICYLURIQUE 1097

DÉRIVÉS OBTENUS AVEC LES CHLORURES ACIDES

Benzoylsalicylamide. Benzoylsalicylonitrile. Cumylsalicylamide. 1098
SALICYLONITRILE (Syn. : Salicylimide) 1099
Nitrilacétosalicylique 1100
Benzoylsalicylonitrile 1100

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE SALICYLIQUE

AMIDES DES ACIDES CHLOROSALICYLIQUES 1101
— DES ACIDES NITROSALICYLIQUES 1101
AMIDE DE L'ACIDE CHLORONITROSALICYLIQUE 1104

2° AMIDES DE L'ACIDE *m*-OXYBENZOÏQUE

AMIDE *m*-OXYBENZOÏQUE 1105
Acide oxy-hippurique 1105
OXYBENZONITRILE 1106
Amide *p*-nitro- *m*-oxybenzoïque 1106

3° AMIDES DE L'ACIDE *p*-OXYBENZOÏQUE

Acide *p*-oxybenzuramique 1107
ACIDE ANISURAMIQUE 1107
p-OXYBENZAMIDE 1107
ANISAMIDE 1108

II

AMIDES DES ACIDES EN $C^{16}H^{8}O^{6}$.

AMIDES DE L'ACIDE *m*-OXYPHÉNYLACÉTIQUE 1108
AMIDES DE L'ACIDE *p*-OXYPHÉNYLACÉTIQUE 1109
Amides de l'acide méthoxyphénylamidoacétique 1109
Amide d'un acide de la graine de moutarde blanche 1109

III

AMIDES DES ACIDES EN $C^{18}H^{10}O^{6}$.

AMIDE DE L'ACIDE PHLORÉTINIQUE 1110

TYROSINE (ou acide para-oxyphényl-amidopropionique, acide amidohydroparacoumarique, acide amidoparahydroxyphényllactique). Découverte. Origine. Formation. Proportions de leucine et de tyrosine données par les matières albuminoïdes. Préparation. Propriétés 1110
Recherche de la tyrosine 1114
Constitution 1114
Sels 1115
DÉRIVÉS MÉTALLIQUES 1116
DÉRIVÉ BROMÉ. Bibromotyrosine 1117
DÉRIVÉS NITRÉS. Nitrotyrosine. Dinitrotyrosine. Acide nitrotyrosique 1117
DÉRIVÉ AMIDÉ. Amidotyrosine 1119
DÉRIVÉ SULFUREUX. Acide tyrosine-sulfureux 1120
DÉRIVÉ CYANIQUE. Acide tyrosine-hydantoïque 1120

IV

AMIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-10}O^{6}$.

AMIDE DE L'ACIDE *o* COUMARIQUE MÉTHYLÉ 1121
— *p*-COUMARIQUE MÉTHYLÉ OU ACIDE *p*-OXYCINNAMIQUE MÉTHYLÉ. 1121

V

AMIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-14}O^{6}$.

DEUXIÈME GROUPE : **Amides des acides monobasiques et diphénoliques.**

AMIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-8}O^{8}$.

TROISIÈME GROUPE : **Amides des acides monobasiques et triphénoliques.**

Amides de ces acides 1122
Acide gallamique 1123

DEUXIÈME CLASSE

AMIDES DES ACIDES BIBASIQUES ET MONOPHÉNOLIQUES

Amide oxyisophtalique 1123

CHAPITRE VII

AMIDES DES ACIDES ALDÉHYDIQUES ET KÉTONIQUES AROMATIQUES

NITRILE DE L'ACIDE *p*-BENZOYLBENZOÏQUE 1124
AMIDE DE L'ACIDE α-*o*-DÉSOXYBENZOÏNOLCARBONIQUE 1124
Éthylamide 1125
Benzalphtalimidine 1125
AMIDE DE L'ACIDE β-*o*-DÉSOXYBENZOÏNOLCARBONIQUE 1126
DERIVÉ DONNÉ PAR L'HYDROXYLAMINE 1126
Amido-isobenzalphtalimidine, ou phényloxyamido-isoquinoline 1127

AMIDES DES ACIDES DIPHÉNOLIQUES, MONOALDÉHYDIQUES ET MONOBASIQUES

AMIDES DE L'ACIDE NORO-OPIANIQUE 1127
ACIDE AZO-OPIANIQUE 1127

CHAPITRE VIII

AMIDES DÉRIVÉS DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE

I

AMIDES BENZOLSULFONIQUES

I. AMIDE BENZOLMONOSULFONIQUE 1129
Dérivés alcooliques, résultant de la substitution à H de AzH^2 1130
Dérivés acides, formés par substitution de radicaux acides à H de AzH^2.
Succinyl-. Benzolsulfonamide. Acide succinobenzolsulfamique 1131
II. AMIDES DES ACIDES BENZOLDISULFONIQUES 1132
III. AMIDE DE L'ACIDE BENZOLTRISULFONIQUE 1132

AMIDE DE L'ACIDE *p*-FLUOBENZOLSULFONIQUE 1132
AMIDES DES ACIDES CHOROBENZOLSULFONIQUES 1132
Amide de l'acide *o*-, de l'acide *m*-, de l'acide *p*- 1132
AMIDES DES ACIDES CHLORONITROBENZOLSULFONIQUES 1133
— BROMOBENZOLSULFONIQUES 1133
Bromobenzolsulfonanilide 1133
Amide d'un acide bromobenzolsulfonique spécial 1134
AMIDES DES ACIDES BROMOBENZOLDISULFONIQUES 1134
Amide de l'acide bromobenzol-*o*-disulfonique 1134
— de l'acide (*a*) bromo-*m*- 1134
— de l'acide (*v*) bromo-*m*- 1134

Amides des acides dibromobenzolsulfoniques 1134
Amides des acides sulfonés du *m*-dibromobenzol. 1134
— — du *p*-dibromobenzol. 1135
Amides des acides tribromobenzolsulfoniques 1135
— de l'acide tétrabromobenzolsulfonique. 1135
Amide de l'acide pentabromobenzolsulfonique.. 1136
— iodobenzolsulfonique.. 1136
Amides des acides nitrobenzolsulfoniques. 1136
Amides des acides nitrobenzoldisulfonique et *o*-dinitrobenzolsulfonique. . 1136
Amide de l'acide dinitrobenzoldisulfonique 1137
Amides des acides bromonitrobenzolsulfoniques.. 1137
— dibromonitrobenzolsulfoniques.. 1137
— tribromonitrobenzolsulfoniques. 1138

II

AMIDES SULFONÉS DE L'ANILINE

Amide de l'acide *m*-anilinesulfonique 1139
— *o*-nitranilinesulfonique. 1139
Diméthylphénylsulfamide. 1139
α-Thiophène-sulfonanilide 1140
Méthane-sulfanilide 1140
Anilide benzolsulfonique.. 1140
Nitranilides benzolsulfoniques. 1141
Diphénylamide benzolsulfonique. 1141
Anilide trinitré 1142
Amide de l'acide phénylaminoiséthionique.. 1142
Anhydrophényltaurine.. 1142
Méthylphényltaurine. 1143

III

AMIDES DES ACIDES SULFONÉS DU TOLUOL

Amide *o*-toluolsulfonique. 1143
— *m*-toluolsulfonique. 1143
— *p*-toluolsulfonique. 1143
— amidosuccinyl-*p*-toluolsulfonique et acides qui en dérivent 1143
— de l'acide sulfobenzylique.. 1144
Amides des acides toluoldisulfoniques.. 1144
Amide de l'acide toluoltrisulfonique. 1145
Amides des acides chlorotoluolsulfoniques.. 1145
— bromotoluolsulfoniques. Amides des acides orthobromo-. Métabromo-. Parabromotoluolsulfoniques. 1145
Amide de l'acide tribromotoluolsulfonique.. 1146
Amides des acides iodobenzolsulfoniques. 1146
— nitrotoluolsulfoniques. Amide de l'acide orthonitro-para-. Orthonitro-a-méta-. Paranitro-orthosulfonique. . . 1147
Amide de l'acide ortho-bromonitro-paratoluolsulfonique. 1147
Amides des acides dinitrés. 1147
— de l'acide nitrobenzylsulfonique. 1147

IV

TOLUOLSULFONANILIDES. 1148
Amides des acides *o*-toluidino-*p*-sulfonique et *p*-toluidino-*o*-sulfonique. . 1148

V

AMIDES DES ACIDES SULFONÉS DU XYLÈNE. 1149
Amide de l'acide dérivé du métaxylol. 1150
Amides des acides sulfonitrés. 1150
— dérivant du paraxylol. 1151

VI

AMIDES DES ACIDES SULFONÉS DES CARBURES EN $C^{18}H^{12}$. 1151

Amide dérivant du triméthylbenzol. 1152
— de l'acide mésitylène-sulfonique et dimésitylène-sulfamide. . . . 1152
Amides de l'acide pseudocumolsulfonique. 1153
— bromo-pseudocumolsulfonique. 1153
Amides des acides sulfonés du propylbenzol. 1154

VII

AMIDES SULFONÉS DES CARBURES EN $C^{20}H^{14}$.

Amide de l'acide isobutyl-benzolsulfonique. 1154
— *p*-diéthylbenzolsulfonique. 1154
— *p*-méthlpropyl (normal) benzolsulfonique. 1155
— bromocymolsulfonique 1155
— *p*-isocymolsulfonique. 1155
— du tétraméthylbenzol dissymétrique.. 1156

VIII

AMIDES DES CARBURES EN $C^{22}H^{16}$.

Amide sulfoné du *p*-butyltoluol. 1156
— de l'isobutyltoluol. 1156
Amide de l'acide laurosulfonique. 1157

IX

AMIDES DES CARBURES EN $C^{24}H^{18}$.

Amide de l'acide sulfoné du *p*-dipropylbenzol. 1157

X

AMIDES DES CARBURES EN $C^{28}H^{22}$. 1157

XI

AMIDES DES ACIDES NAPHTALINE-SULFONIQUES. 1157
Amides des acides disulfoniques. 1158
— chloronapthalino-sulfoniques. 1159

Amides des acides bromonaphthalino-sulfoniques 1159
— nitronaphtalino-sulfoniques. 1159
AMIDES DES CARBURES EN $C^{2n}H^{2n-14}$. 1160
Amide de l'acide p^2-diphényldisulfonique 1161
— p-nitrodiphényl-p-sulfonique. 1161

CHAPITRE IX

AMIDES DES PHÉNOLS, DES PHÉNOLS AMIDÉS ET DES ALCOOLS AROMATIQUES

I

AMIDES DÉRIVANT DES PHÉNOLS

AMIDES DE L'ACIDE DIPHÉNYLPHOSPHORIQUE. 1162
— PHÉNOLACÉTIQUE, OU ACIDE PHÉNOXYLACÉTIQUE. 1162
Thioamide. 1163
Nitrile phénolacétique 1163
AMIDE DE L'ACIDE PHÉNOXYPROPIONIQUE 1163

II

AMIDES DES PHÉNOLS AMIDÉS

ACÉTYLAMIDOPHÉNOL. 1164
ACÉTANISIDE. 1165
Amide acétique du p-bromo-o-amidophénol. 1166
— de l'o-bromo-p-amidophénol. 1166
— de l'o-amido-o-p-dibromophénol. 1166
— de l'oo-dibromo-p-amidophénol. 1166
Nitro-o-acétaniside et dinitro-o-acétaniside. 1166
Acétyl-chloronitro-anisidine. 1167
AMIDE ACÉTIQUE DU TRIAMIDOPHÉNOL. 1167
Amides dérivés du p-phénylamidophénol ou para-oxydiphénilamine. . . . 1168
Amide formique. Amide acétique. 1168
AMIDES DU TOLYLAMIDOPHÉNOL, OU OXYPHÉNOLTOLYLAMINE. Dérivés formique, acétique, nitrosé. 1169
AMIDES DE L'AMIDOCRÉSOL. Dérivé acétylé du m-amidocrésol dissymétrique, du p-amidocrésol, de l'o-amidocrésol, du m-amidocrésol. 1170
AMIDES DU P-PROPYL-M-CRÉSOL ET DE L'ACIDE THYMOXYLACÉTIQUE. 1171
AMIDE CARVACROLACÉTIQUE. 1171
Dérivé acétylé de l'amido-pseudocuménol. 1172
— de l'amidonaphtol. 1172
AMIDES DES AMIDOPHÉNOLS DÉRIVÉS DE PHÉNOLS EN $C^{2n}H^{2n-18}O^2$ 1173
AMIDES SULFURÉS SE RATTACHANT AUX AMIDOTHIOPHÉNOLS. 1173

III

AMIDES D'ALCOOLS AROMATIQUES

ÉTHER OXAMIQUE DE L'ALCOOL BENZYLIQUE. 1174

CHAPITRE X

AMIDES DES AMINES AROMATIQUES, OU ALCALAMIDES DES BASES AROMATIQUES

Divisions. 1175

I

AMIDES DES AMINES AROMATIQUES ET DES ACIDES NON AROMATIQUES

I

ANILIDES. 1175

ANILIDES DES ACIDES NON CARBONÉS

Boranilide.. 1177
Anilide sulfanilidique.. 1177
Anilide du chlorure phosphoreux 1178
Dianilide oxyphosphoré. 1179
Amides se rattachant à l'acide phosphorique. Dianilide-ortho-phosphorique. Ortho-phosphoranilide ou trianilide ortho-phosphorique. 1180
Thiophosphoranilide. 1181
Anilide de l'acide arsénique. Arsénianilide 1181

ANILIDES DES ACIDES ORGANIQUES DE LA SÉRIE GRASSE
ANILIDE DES ACIDES $C^{2n}H^{2n}O^4$

ANILIDES FORMIQUES. Formanilide. 1182
Dérivés du formanilide par substitution.. 1184
Nitrosoformanilide. Cyanof-. Formo-para-bromanilide. Formo-o-nitranilide. Méthylformanilide. Chloroformylméthylanilide. 1184
Formyldiphénylamide 1186
Chloroformylphénylanilide 1186
Formanilides sulfurés : Thioformanilide. 1187
Dérivés alcooliques 1188
ANILIDES ACÉTIQUES. ACÉTANILIDE 1189
Condition de formation. 1191
Combinaisons métalliques : Sodium-acétanilide. Mercure-acétanilide. . . 1192

Sel d'acétanilide : Chlorhydrate 1193
Action du perchlorure de phosphore 1193
Acétylchloramidobenzol 1194
Nitrosoacétanilide 1194
Diacétanilide 1195
Anilide de l'acide monochloracétique : Monochloracétanilide 1195
Diglycollamidanilide 1196
Anilide de l'acide dichloracétique : Dichloracétanilide 1196
Anilide de l'acide trichloracétique : Trichloracétanilide 1197

AMIDES DES ANILINES CHLORÉES

Dérivés de la monochloraniline : Acétochloranilides 1198
Dérivés de la dichloraniline : Acétodichloranilides 1198
Dérivés de la trichloraniline : Trichloranilides 1199
Tétrachloracétanilide 1200

AMIDES DES ANILINES BROMÉES

Acétobromanilides : ortho-méta-para. Acétodibromanilide. Acétotribromanilide 1200
Amides des anilines iodées 1201
Amides des anilines nitrées 1202
Acéto-o. Acéto-m. Acéto-p 1202
Acétodinitranilides : m-m-dissymétrique 1203
Trichloracétodinitranilide 1203
DÉRIVÉS DE LA CHLORONITRANILINE. Acétylchloronitranilides. M-nitro-orthochloronitraniline. Para-nitro-ortho-o-nitro-méta. Para-nitro-méta 1204
DÉRIVÉS DE LA DICHLORONITRANILIDE. Nitro-ortho-dichloranilide. Nitro-ortho-dichloranilide symétrique. Para-nitro-méta-dichlor-. Dichlo-nitro-m-dich-dissymétrique. O-nitro-m-dichlo-sym. P-nitro-m-dichlo-. symétrique. Nitro-para-dichlor.-nitro-para-dichloranilide symétrique 1204
Acétodichloro-dinitranilide 1206
Acétotrichloro-nitranilide 1206
Dérivés bromés : Acéto-para-bromo-ortho-nitranilide. Acéto-dibromonitranilide. Acéto-tribromonitranilide 1206
DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DE L'ACÉTANILIDE 1207
Méthylacétanilide. Méthylacétoparabromanilide. Ethylacétanilide. Propylacétanilide. Butylacétanilides. Isomylacétanilide 1207
Phénylacétanilide ou diphénylacétamide 1209
Acide phosphoré 1210
ACÉTANILIDES SULFURÉS. Thiacétanilide 1211
DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DU THIOACÉTANILIDE 1212
Condition de formation des deux isomères α et β, et caractéristique de ces isomères 1213
Méthylthiacétanilide. Méthyl-isothiacétaniline. Ethyl-isothiacétanilide . . . 1213
Thiacétodiphénylamide. Dérivés propyliques, isobutylique et allylique . . 1214
Dithioacétanilide 1215
Trithioacétanilide 1215
ANILIDES PROPIONIQUES. Propionanilide et dérivés 1216
ANILIDES BUTYRIQUES. Butyranilide et isobutyranilide 1216

ANILIDES VALÉRIQUES. Valérianilide (isovalérianilide, phénylvaléramide). 1217
Anilide caproïque. Capronanilide 1218
— caprylique. Caprilanilide. 1218
— myristique. Myristinanilide 1218
— stéarique. Stéarinanilide. 1219
ANILIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-2}O^4$. Anilide angélique. 1219
ANILIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-4}O^4$. Sorbanilide 1219
AMIDES D'ACIDES ANILIDIQUES DÉRIVÉS DES ACIDES PRÉCÉDENTS.
Acides anilidiques. 1219
Amides de l'acide anilido-acétique : Amide-. Nitrile-. Anilide. 1220
Amide bromé se rattachant au glycol-p-bromophénylamine. 1221
Amide d'un acide dérivé de la ditoluidine 1221
Amides de l'acide α-anilidopropionique. 1222
— des acides anilidobutyriques 1222

ANILIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-2}O^8$

ANILIDES DE L'ACIDE OXALIQUE 1223
ACIDE OXANILIQUE OU ACIDE PHÉNYLOXAMIQUE. FORMATION, PRÉPARATION, PROPRIÉTÉS. 1223
Oxanilates 1224
Ether éthylique 1225
Chlorure éthyloxanilique. 1226
Ether éthylacétyloxanilique. 1226
Ether éthyl-para-bromo-oxanilique. 1227
ACIDES NITRO-OXANILIQUES : Acide ortho. Acide méta. Acide para. 1227
Phényloxamide ou oxanilamide, monophényloxamide. 1228

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES

Méthyl- et Éthylphényloxamide. 1229
Dérivé alcoolique du phénylthio-oxamide : Ethylphénylthio-oxamide . . . 1229
OXANILIDE ou diphényloxamide. 1229
Cyanodiphényloxamide. 1230
Dérivés de l'oxanilide : Nitroso-oxanilide. Dinitro-oxanilide. Dérivé ortho. Dérivé méta. Dérivé para. 1231
DITHIO-OXANILIDE 1232

ANILIDES MALONIQUES

Acide malono-anilique. Ether éthylmalono-anilique. 1232
Malonophénylamide 1233
Malonanilide. 1234
Anilidomalonylanilide 1235

ANILIDES SUCCINIQUES

ACIDE SUCCINANILIQUE ou Acide succinanilidique, ou Acide phénylsuccinamique. 1235
Acide diphénylsuccinamique 1236
Succinanile. 1236
Dérivés nitrés du succinanile : Dérivé ortho. Dérivé para. 1237

Phénylsuccinamide 1238
Succinanilide. 1239
Para-succino-dinitranilide 1239
Tétraphénylsuccinamide 1240

ANILIDES PYROTARTRIQUES

Acide pyrotartranilique 1240
Acide para-nitropyrotartranilique 1241
Pyrotartranile ou Phénylpyrotartramide 1241
Amides de l'acide anilido-pyrotartrique 1242
Dérivé méthylé 1243

ANILIDES SUBÉRIQUES

Acide subéranilique. Formation, préparation, propriétés 1244
Subéranilide. Diphénylsubéramide 1245

Sébanilide. 1246
Thapsianilide 1246
Roccellanilide. 1246

ANILIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-4}O^8$

Acide méthylphénylfumaramique. 1247
Fumaranilide. Méthylphényfumaramide. Diphénylamine-fumarimide. Diméthylfumarophénylimide 1247

ANILIDES MALÉIQUES

Acide maléinanilique. Maléinanilide 1248

ANILIDES CITRACONIQUES, ITACONIQUES ET MÉTACONIQUES

Anilides citraconiques : Acide citraconanilique. Acide bromocitraconanilique 1250
Citraconanile 1250
Para-iodocitraconanile. Dinitrocitraconanile. 1250
Citraconanilide 1252
Anilides itaconiques : Acide itaconanilique. Formation, préparation, propriétés, sels 1252
Itaconanilide 1253
Pentanitro-itaconanilide. 1253
Anilides mésaconiques : Mésaconanilide 1254

ANILIDES CAMPHORIQUES

Acide camphoranilique. Formation, préparation, propriétés 1254
Camphoranile 1255

ANILIDES DE L'ACIDE ACONITIQUE

Aconitanilide 1256
Aconitobianile. 1256
Acide aconitoanilique 1257

ANILIDES D'ACIDES MONOBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES.
ANILIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-2}O^6$.

ANILIDES LACTIQUES

Phényllactimide 1258

ANILIDES DES ACIDES EN $C^{2n}H^{2n-6}O^6$

Pyromucanilide 1259

ANILIDES DES ACIDES ALCOOLS BIBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES.

ANILIDES MALIQUES

Acide malanilique 1259
Malanilide 1260

ANILIDES D'ACIDES BIBASIQUES ET BIALCOOLIQUES.

Diphényltartramide 1260
Acide phényltartramique. Formation, préparation, propriétés. Sels. . . . 1261
Phényltartrimide 1252

ANILIDES D'ACIDES BIBASIQUES ET TÉTRA-ALCOOLIQUES.

Mucanilide. 1262
Isosaccharanilide 1262

ANILIDES D'ACIDES TRIBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES.

ANILIDES CITRIQUES

Acide citranilique 1263
— citrodianilique 1263
Citrodianile 1264
Citranilide. 1264

ANILIDES D'ACIDES ALCALIS.

Diphénylasparagine. Phénylasparagine. Phénylasparagine-phénylimide. Phénylasparagine-dianilide. 1265

ANILIDES D'ACIDES ALDÉHYDIQUES.

Acide anilglyoxylique 1266
Croconodianilide 1266
Amides de l'acide déhydracétique. Anilide. 1267

II

BENZYLACÉTAMIDE. 1267
Paranitrobenzylacétamide 1268
Dibenzyloxamide. 1268

III

AMIDE FORMIQUE DE LA BENZHYDRYLAMINE 1268

IV

TOLUIDES 1269

V

AMIDES DE LA NAPHTYLAMINE

DÉRIVÉS DE L'α-NAPHTYLAMINE.

Formonaphtalide ou naphtylformamide. 1269
Acétonaphtalide. 1270
Sulfacétonaphtalide 1270
Acétochloronaphtalide 1271
Acétobromonaphtalides : Dérivé méta. Dérivé para. 1271
Acétodibromonaphtalides : Dérivé para. Dérivé (?) 1272
Acéto-p-iodo-α-naphtalide 1272
Acéto-nitronaphtalide. 1273
Diacéto-nitronaphtalides : ortho-nitrodérivé, para-nitrodérivé. 1273
Acéto-dinitronaphtalide 1274
Acéto-bromonitronaphtalides. 1° Dérivés de la para-bromonitronaphtaline; 2° De la para-nitronaphtaline. 1275
Acéto-iodo-nitronaphtalide 1275
Méthylacétylnaphtalide. Phénylacétylnaphtaline. Acétyl-dinaphtalide . . . 1276
Acide naphtyloxamique 1276
Oxalylnaptalide. 1277
Succinonaphtile 1278
Succinodinitronaphtile. 1278
Succinonaphtalide. 1278
Succino-tétranitronaphtalide Succino-octonitro 1278
Acide citrodinaphtylamique. 1279
Citrodinaphtylamide. 1280
Citrotrinaphtylamide. 1280
Acide α-naphtalidique. 1280
Éther-éthyl-α-naphtylamidosuccinamique. 1280

DÉRIVÉS ACIDES DE LA β-NAPHTYLAMINE.

FORMONAPHTALIDE 1281
ACÉTONAPHTALIDE 1281
Acéto-bromonaphtalide. 1281
— dibromo.. 1282
— tétabromo.. 1282
α-acétonitronaphtalide. 1282
Acétylphénylnaphtalide. 1283
Acéto-para-tolylnaphtalide 1283
Acéto-dinaphtalide. 1283
α-β-dérivé. ββ-dérivé. 1284
GLYCOLYLNAPHTALIDE. 1284
ACIDE CITRODINAPHTYLAMIQUE. 1284
Citrodinaphtylamide. 1284
Citrotrinaphtylamide. 1285
ACIDE NAPHTYL-β-IMIDOBUTYRIQUE 1285
Naphtalide 1285

VI

DÉRIVÉS ACIDES DE L'AMIDODIPHÉNYLE

FORMYLAMIDODIPHÉNYLE. 1286
ACÉTYLAMIDODIPHÉNYLE. 1286
Acétobromamidodiphényle.. 1286
Glycollylamidodiphényle 1286
Acide para-amidophényldisulfonique. 1287

VII

DÉRIVÉS AMIDÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

Dérivés amidés du triphénylméthane.. 1288
Acétamidotriphénylméthane.. 1288

VIII

DÉRIVÉS DE LA ROSANILINE

Acétylrosaniline. 1288
Triacétylrosaniline. 1288

II

ALCALAMIDES FORMÉS PAR LES ACIDES AROMATIQUES ET LES AMINES AROMATIQUES

AMIDES DE L'ACIDE BENZOIQUE

BENZANILIDE. Formation. Préparation. Propriétés 1289
Chlorure de benzanilidyle.. 1290

DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS ET IODÉS

Benzoylchloranilide. Benzoylparabromanilide. Amides des acides benzoïques bromés. Benzoyliodanilide 1291
Benzoylnitranilides. *o*-dérivé. *m*-dérivé. *p*-dérivé 1293
Dérivés bromonitrés 1294
Dérivés bromomononitrés 1294
— bromodinitrés 1294
Dérivé mononitré et dibromé 1295

BENZOYL-ANILIDES RESULTANT DE LA SUBSTITUTION D'UN RADICAL ALCOOLIQUE DANS L'ANILINE

Benzoyl-méthylanilide 1295
— éthylanilide 1295
Éthylène-dibenzoyl-anilide 1296
Dibenzanilide 1296
Benzonitrocumide 1296
Benzonitraniside 1297
Diphénylbenzamide 1297
Dérivés chlorés, bromés et nitrés 1297
Benzoyltoluides. Benzoyl-o-toluide. Benzoyl-p-toluide 1298
Chlorure de benzoyl-toluidimide 1299
Benzoyl-trichlorotoluide 1299
— nitrotoluides : *o*-nitro-*o*-toluide. *m*-nitro-*m*-toluide. *o*-nitro-*p*-toluide. *m*-nitro-*p*-toluide 1299
Benzoyldinitrotoluides : *m*-dinitro-para-toluide. Second dinitrotoluide. Troisième dinitrotoluide 1300
Benzoyl-trinitrotoluide 1301
— ditoluide 1301
— -o-nitro-p-ditoluide 1302
— p-nitro-p-ditoluide 1302
— -benzyl-anilide 1302
— -o-nitro-benzylanilide 1302

AMIDES DES ACIDES TOLUYLIQUES ET ISOMÈRES

α-Toluilanilide. p-toluylanilide. o-nitranilide 1303
Anilide de l'acide amidotoluilique 1303
Amide diphényl-toluylique 1304
Amides de l'acide phénylanilidoacétique : Amide. Nitrite 1304

ANILIDES DES ACIDES MÉSITYLÉNIQUE ET ISOMÈRES

Anilide de l'acide diméthylbenzoïque. Xylyldiphénylamide, etc. 1305

ANILIDES DE L'ACIDE CUMINIQUE

Cuminanilide. Cuminobenzolsulfamide 1306

ANILIDE DE L'ACIDE CINNAMIQUE

Cinnanilide. 1307

AMIDES DES ACIDES PHTALIQUES

Acide phtalanilique 1307
Phénylphtalimide, ou phtalanile 1308
p-chlorophtalanine. p-bromo. p-iodophtalanine. p-nitrophtalanine. Acide orthophtalimidobenzoïque. Acide m-phtalimidobenzoïque. 1308
Paracrésylphtalimide. 1310
Mésitylphtalimide. 1310
Dibromophénylphtalimide. 1310
Phtalyldiphénylamine. 1311
Oxyphtalanile 1311

ALCALAMIDES AROMATIQUES D'ACIDES ALCOOLS. 1311
Anilide de l'acide phényl-lactique nitré. 1312

AMIDES DES ACIDES PHÉNOLS.

ANILIDES DE L'ACIDE OXYBENZOÏQUE

Salicylanilide 1312
Salicylonitranilides : Dérivé o-. Dérivé m-. Dérivé p-. 1313
Salicylpara-toluide. 1314
Anilide de l'acide nitro-salicylique. 1314

ANILIDE DE L'ACIDE M-OXYBENZOÏQUE

M-oxybenzanilide. 1314

ANILIDE DE L'ACIDE P-OXYBENZOÏQUE

P-oxybenzanilide 1315
Anisanilide. 1315

AMIDES D'ACIDES MONOBASIQUES ET TÉTRAPHÉNOLIQUES. 1315
Quinanilide. Phénylquinamide. 1316

CHAPITRE XI

COMPOSÉS AMIDÉS AROMATIQUES SE RATTACHANT A L'ACIDE CARBONIQUE.

URÉES COMPOSÉES AROMATIQUES ET LEURS DÉRIVÉS

DÉRIVÉS CARBONIQUES AROMATIQUES.

Acide carbanilique, ou acide anthranilique, ou acide ortho-amidobenzoïque. Origine. Préparation. Constitution. Propriétés. 1317
Benzylcarbimide. 1319
Cyanure de benzyle. 1319
Benzyluréthane, ou éther carbaminobenzylique. 1319
Diphénylcarbimide, ou isocyanate de diphényle. 1320
Naphtylcarbimide. 1320
Naphtyluréthane, ou éther éthylnaphtylcarbamique. 1320
Diphényluréthane. 1321
Éthylène-naphtyluréthane. 1321

URÉES COMPOSÉES AROMATIQUES

I

Urées monosubstituées.

Phénylurée, ou phénylcarbamide. 1321
Benzylurée. 1323
Xylylurée. 1323
Cymylurée. 1323
Naphtylurées : α-naphtylcarbamide. β. naphtylcarbamide 1324

II

Urées bisubstituées.

Diphénylurées. Diphénylurée symétrique, ou diphénylcarbamide, ou carbanilide. Diphénylurée dissymétrique. 1325
Phénylbenzylurée. 1326
Dibenzylurées. Dibenzylurée symétrique. Dibenzylurée dissymétrique. . . . 1327
Dicrésylurée. 1327
Cymylphénylurée. 1328
Dinaphtylurées : α-dinaphtylurée symétriquc. β-dinaphtylurée symétrique. 1828

III

Urée tri et tétrasubstituées.

Triphénylurée. 1329
Diphénylcrésylurée. 1329
Phényldinaphtylurée. 1329
Tétraphénylurée. 1330

IV

Urées composées mixtes.

Diphényl-diéthylurées 1330

V

Urées composées à radicaux phénoliques polyatomiques.

Phénylène-urée. 1331
Crésylène-urées. 1332
Crésylène-urée mono-uréique et crésylène-urée. 1332

VI

Urées à radicaux dérivant des aldéhydes.

Généralités sur les urées aldéhydiques. 1333
Benzuréides ou Benzylène-urées Benzodiuréide. Nitrobenzodiuréide. Dibenzotriuréide. Tribenzotétrauréide. 1334
Anisodiuréide et dianiso-triuréide 1335
Benzodiœnantho-tétrauréide 1335
Salicyluréides. Salicyldiuréide. 1335
Disalicyltriurée. Éthylsalicyldiuréide. 1336

VII

Uréides aromatiques.

Benzo-uréides: Benzo-uréide et dérivés. Dibenzo-uréide. 1336
ACTION DU CHLORURE BENZOLSULFONIQUE SUR L'URÉE 1337
Acides oxybenzuramiques. Acide orthoxybenzuramique ou acide ortho-uramidobenzoïque 1338
Acide méta-uramidobenzoïque 1338
Amide oxybenzuramique. 1339
Éther éthyl-méta-uramidobenzoïque et acide urodibenzoïque. 1340
Acide éthyluramidobenzoïque. 1340
Acides nitro-uramidobenzoïques. 1341
— dinitro-uramidobenzoïque 1341
Acide amido-uramidobenzoïque. 1342
Acide para-uramidobenzoïque. 1342
Acide uranthranilique. 1343
— anisuramique. 1343
— uramidohippurique ou acide oxyhippuramique. 1343
Acides dioxybenzuramiques 1344

DÉRIVÉS AROMATIQUES DU CYANAMIDE

Cyanamides substitués à radicaux aromatiques acides. 1344
Benzoylcyanamide. 1344
Sodium-benzoyl-cyanamide. 1345

CYANAMIDES SUBSTITUÉS A RADICAUX PHÉNOLIQUES 1345
Phénylcyanamide, ou cyananilide 1345
Chlorophénylcyanamide. ou chlorocyananilide. 1346
Diphénylcyanamide 1346
Phénylcyanuramide ou triphénylmélamine. 1347
CYANAMIDE ET ACIDES SULFOCONJUGUÉS AROMATIQUES 1347
DÉRIVÉS DU CARBODIIMIDE 1347
Carbéthylphénylimide. Carbodiphénylimide. Carbophényl-p-tolylimide. Carbophényl-o-crésylimide. Carboditolimide. α-Carbodinaphtalimide. β-Carbodinaphtylimide. 1347
DÉRIVÉS DU DICYANAMIDE. Dibenzoyl-cyanimidodiamide. 1350
DÉRIVÉS DE LA MÉLAMINE. Triphénylmélamine. Pseudotriphénylmélamine. Tétraphénylmélamine. Tétracrésylmélamine. 1350
DÉRIVÉS ACIDES DE LA MÉLAMINE. Monobenzylmélamine. Tribenzoylmélamine. 1351

DÉRIVÉS AROMATIQUES SULFURÉS DE L'ACIDE CARBONIQUE.

SULFOCYANATES AROMATIQUES 1352
PHÉNYLSULFOCARBIMIDE (ou Sulfocyanate de phényle, Essence de moutarde phénylée, Phénylsénévol) 1353
Nitrophénylsénévol. Para-acétoxy-phényl-sénévol. Phénéthylsénévol. Diphénylsénévol 1354
SULFOCYANATE DE BENZYLE ou benzyle-sénévol. 1355
CRÉSYLSULFOCARBIMIDES. 1355
Crésylène-disulfocarbimide. 1356
SULFOCYANATES DE NAPHTYLE, ou naphtylsénévols. 1357

SULFO-URÉTHANES AROMATIQUES

CRÉSYLSULFO-URÉTHANES. NAPHTYLSULFO-URÉTHANES. 1358

SULFO-URÉES AROMATIQUES

Sulfo-urées monosubstituées.

PHÉNYLSULFO-URÉE. Phénylhydrazinesulfo-urée. Parabromophényl-métanitrophénylsulfo-urée. o-Oxyphénylsulfo-urée. Para-oxyphénylsulfo-urée.. 1359
BENZYLSULFO-URÉE et dérivés. 1361
MÉSITYLSULFO-URÉE. 1362
NAPHTYLSULFO-URÉES. 1363

Sulfo-urées bisubstituées.

ACTION DE L'OXYCHLORURE DE CARBONE 1363
— DES ÉTHERS IODHYDRIQUES. 1364
— DES BROMURES D'ÉTHYLÈNE ET DE PROPYLÈNE. 1364
DIPHÉNYLSULFO-URÉE, ou sulfocarbanilide. 1364
Phénylguanyl-. Phénylallyl-. Phényléthyl-. Phényloctyl-. m-nitrodiphényl-. m-nitrophényl-. p-crésylsulfo-urée. m-nitrophényl-. Phényl-p-oxyphényl-. Phényl-o-oxyphénolsulfo-urée. Di-p-oxyphénol-. Di-p-phénéthyl-. Phénéthylphényl-. Phénéthyl-α-naphtyl- et β-naphtyl-. Phénisobutylphényl-. Phénisobutyl-paracrésyl-. Phénisobutyl-phénéthyl-. Phénisobutyl-β-naphtylsulfo-urée 1366

Dibenzylsulfo-urées. 1371
Crésylsulfo-urées. 1371
Éthylparacrésylsulfo-urée. 1372
Crésylnaphtyl-sulfo-urées et leurs dérivés. 1373
Naphtylthiosinamine 1374
Dinaphtylsulfocarbamides. 1374
Acétylnaphtylsulfo-urée. 1375
Phényl-naphtylsulfo-urées. 1375
Tolylnaphtylsulfo-urées. 1376
Phényléthylnaphtylsulfo-urées. 1376
Naphtylphénylisobutylsulfo-urée. 1377
Dinaphtylsulfo-urée 1377
Di-isocyminysulfo-urée. 1378
Di-diphénylsulfo-urée. 1378

URÉES BISUBSTITUÉES A RADICAUX BIVALENTS.

Phénylène-sulfo-urées. 1378
Benzidine-sulfo-urée. Crésylène-sulfo-urées. 1379

Sulfo-urées tri- et tétrasubstituées.

Diphénylsulfocarbazone. Base. 1379
Méthylphénylnaphtylsulfo-urée. Diphénylsulfocarbodiazone 1380

DISULFO-URÉE COMPOSÉE

Phénylène disulfo-urée et dérivés 1382

SULFO-URÉIDES

Acétylphénylsulfo-uréide. 1384
Glycolyphénylsulfo-uréide. 1385
Benzoylsulfo-uréide 1385
Benzoylphénylsulfo-uréide 1386
Benzoylbenzyl 1386
Acide phénylsulfohydantoïque 1386
Orthoxybenzosulfo-uréide ou salicylsulfo-uréide 1387
Phénylsalicylsulfo-uréide. 1387
Métoxybenzosulfo-uréide et dérivés. 1388
Para-acétoxysulfocarbanilide 1389
Acide thiophtalurique. 1390
Oxalylallylphénylsulfo-uréide. 1390
— para-acétylsulfo-uréide. 1390

DÉRIVÉS AROMATIQUES DE LA SÉLÉNIO-URÉE

Phénylsélénurée 1391
Benzylsélénurée. 1391
Dibenzylsélénurée. 1392

CHAPITRE XII.

DÉRIVÉS AZOÏQUES

I. — COMPOSÉS AZOÏQUES.

Substitution dans les azoïques. Préparation des corps azoïques. 1394

I. — AZOÏQUES PROPREMENT DITS

AZOBENZOL. Azobenzide. Azobenzine. 1394
Produits de substitution 1396
AZOTOLUIDES 1398
AZOXYLÈNE. Azocumène. Azocymène 1398
AZOTOLUÈNES 1398
Dérivés 1399
Dérivés azoïques de l'amidotriphénylméthane. 1401

II. — COMBINAISONS OXYAZOÏQUES

Conditions générales de formation 1401
OXYAZOBENZOLS ou phénoldiazobenzols 1402
Orthodioxyazobenzol ou orthoazophénol 1403
Tétrabromorthoazophénol 1403
O-dioxéthylazobenzol (orthoazophénéthol) 1403
Dichloro-o-dioxyazobenzol 1404
P-dioxyazobenzol 1404
P-azophénéthol. 1404
Dioxyazobenzol (azobenzolrésorcine). 1404
Tétraoxy- et tétraoxéthyazobenzol, ou diéthylazohydrazoquinone. . . . 1405
Oxybiazobenzol et trioxybiazobenzol, ou diazobenzolphloroglucine. . . . 1405
AZOXYBENZIDE. Azoxybenzine 1406
M-dinitro-azoxybenzide. 1406
OXYAZOPHÉNYLTOLUIDES 1407
Ortho-azoxytoluène 1407
Acide o-azoxybenzoïque 1407
OXYAZONAPHTALINE 1407

III — DÉRIVÉS AMIDO-AZOÏQUES

AMIDO-AZOBENZOL. Amidoazophénylène. 1408
Diamido-hydrazobenzol. Diamidoazobenzol. Triamidoazobenzol 1409
AMIDO-AZOTOLUÈNE. Diamidoazotoluol. Azobenzoltoluène-diamine. 1410
AMIDO-AZOXYLOL. 1410
DÉRIVÉS AMIDO-AZOÏQUES DES TROIS XYLÈNES. 1410
REMARQUES SUR LES DÉRIVÉS O-AMIDO-AZOÏQUES DU XYLÈNE ET DU PSEUDO-CUMÈNE 1412

AMIDO-AZONAPHTALINES 1412
Dérivé formé par action de l'alcool 1413
Diamidoazo-. Tolylamido-azonaphtaline. Naphtylamido-azonaphtaline. . . . 1413
Benzoylamido-azonaphtylamide 1413
AZOPHÉNINE 1414
Tolylamido-azonaphtylamine 1414
IV. — **DÉRIVÉS HYDRAZOÏQUES. HYDRAZINES** 1415
HYDRAZOBENZOL (Diphénylhydrazine). Action des aldéhydes. Propriétés des dérivés. Action du chlorure de cyanogène sur les hydrazines. Base dérivée de l'hydrazobenzol 1416
PHÉNYLHYDRAZINE. Préparation. Action de l'éther monochloracétylacétique. Action des composés du groupe de l'urée. Action des aldéhydes, acétones, etc. 1418

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DE LA PHÉNYLHYDRAZINE

Préparation des hydrazines secondaires dissymétriques. Préparation de la méthylphénylhydrazine 1421
DÉRIVÉS ACIDES 1421
HYDRAZINES DE L'ACIDE CINNAMIQUE 1422
INDAZOL. Nitroso-, Bromo-, Dibromo-, Éthyl-, Méthyl-, Éthylméthyl-, Diméthylindazol. Acide indazolacétique. Acide bromindazolacétique 1422
ISINDAZOL. Éthylméthylisindazol 1425
ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE SUR LES ANHYDRIDES DES ACIDES BIBASIQUES . . 1425
Combinaison avec l'acide picrique : Picrylphénylhydrazine. Dinitroso-nitroazobenzine 1425
COMBINAISONS HYDRAZINIQUES DES ACIDES ACÉTONIQUES ET ALDÉHYDIQUES . . . 1426
DÉRIVÉS HYDRAZINIQUES DES ACIDES SULFONÉS 1428
— **HYDRAZINIQUES DES ACIDES SULFINIQUES** 1428
COMBINAISON DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SUCRES 1429
BASES DÉRIVÉES DE LA PHÉNYLHYDRAZINE 1429
INDOLS, se rattachant à la phénylhydrazine 1429
Diméthylindol. Méthylphénylindol. Acide méthyl-. Acide diméthylindolcarbonique. Acide diméthylindolacétique 1429
RAPPORTS ENTRE LA PHÉNYLHYDRAZINE ET CERTAINS DÉRIVÉS DU PYRAZOL 1430
TOLYLHYDRAZINES 1431
CRÉSYLHYDRAZINES 1431
O-Crésylurazol 1432
NAPHTHYLHYDRAZINES 1432
Acide dérivant des naphthylhydrazines 1432
Éthylidène β-naphtylhydrazine 1433
Acide β-naphthylhydrazinepyruvique 1433
CAMPHOPHÉNYLHYDRAZINE 1433
ROSHYDRAZINE et matières colorantes 1434
V. — **ACIDES AZOÏQUES** 1434
AZOPHÉNYLÈNE 1434

VI. — **DÉRIVÉS AZOÏQUES MIXTES**

Phénylazométhylbenzoylhydrazine. Acide phénylazobenzoylacétique. Acide o-ni-trophénylazométhylbenzoylacétique. Acide o-nitrophénylazobenzoyl-

acétique. M-nitrocrésy-p-azo-acétophénone. Acide o-nitrocrésyl-para-azo-benzoylacétique. Acide azonitrométhane-benzoïque. Acide azoacétyl-acétobenzoïque. Acide azomalobenzoïque 1435
REMARQUE SUR LES COMBINAISONS AZOÏQUES MIXTES 1436

II. — COMPOSÉS DIAZOÏQUES

I. — CORPS AZOÏQUES PROPREMENT DITS

DIAZOACÉTAMIDE. Pseudodiazoacétamide 1437
ACTION DE QUELQUES RÉDUCTEURS SUR LES DÉRIVÉS DIAZOÏQUES 1438
ACTION DU BISULFITE DE SOUDE 1438
DIAZOBENZOL (ou diazobenzide, diazobenzine, azophénylamine, azoaniline). Combinaisons avec les alcalis. Combinaisons avec les bases. Dérivés de substitution. Décomposition des trois sulfates diazobenzoïques isomères : par l'alcool méthylique, par l'alcool éthylique et par le phénol 1438
ACIDE ANHYDRO-DIAZOHÉMIPINIQUE 1440
CRÉSYL-DIAZOPIPÉRIDIDES 1440
ACTION DES CORPS DIAZOÏQUES SUR LA β-NAPHTYLAMINE 1441
II. — **DIAZOPHÉNOLS** 1442

III. — COMPOSÉS DIAZOAMIDÉS

REMARQUES SUR UNE RÉACTION GÉNÉRALE DES DIAZOAMIDÉS 1443
RECHERCHES DE NÖLTING ET DE BINDER 1444
ACTION DE L'OXYCHLORURE DE CARBONE 1444
IV. — **COMBINAISONS DIAZOAMIDÉES MIXTES** 1446
DIAZOAMIDOBENZOL et dérivés 1446
Composés diazoïques de la β-naphtylamine 1448
V. — **COMPOSÉS POLYAZOÏQUES** 1448
DÉRIVÉS DE LA BENZINE 1449
ACIDES POLYAZOÏQUES 1450
TÉTRAZONES 1451
DÉRIVÉ TÉTRAZOÏQUE DU STILBÈNE 1451
NITRILE TÉTRAZOÏQUE DE LA DICYANOPHÉNYLHYDRAZINE 1451

III

COMPOSÉS SE RATTACHANT AUX AZOÏQUES

COMPOSÉS AZIMIDÉS. Azimidotoluène et dérivés 1453
AZINES 1454
EURHODINES 1455
KÉTINES 1455
DÉRIVÉS DU PYRROL. Pyrrolazobenzol 1456
PYRROLDISAZOBENZOL 1456
Méthylpyrroldisazodibenzol 1457
Pyrrolazotoluène et dérivés 1458
Pyrrolazonaphtalines. Pyrroldisazonaphtaline et dérivés 1458

Phénylpyrrolazobenzol 1459
Pyrrolazo-p-diméthylamidobenzol 1459
Éthylpyrrolazo-β-naphtaline 1459
αα-diméthylpyrrol et chlorure de diazobenzol. 1459
MATIÈRES COLORANTES DU DIPHÉNYLE 1460
SULFAZIDES. 1460
Phénylbenzine-sulfazide 1460
Nitrophénylnitrobenzine-sulfazide 1461
Acide m-nitrobenzine-sulfinique 1461
P- et o-nitrobenzine-sulfazides. 1461
O-toluylène et o-tolyltoluène-sulfazides 1461
Nitrotolyl-nitrotoluylène-sulfazide. 1462
O- et p-crésyltoluène-sulfazides 1462
Nitrocrésylène-nitrotoluène-sulfazide. 1462

CHAPITRE XIII

MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

Historique 1463
Notions générales sur les matières albuminoïdes 1465
RÉACTIONS GÉNÉRALES. Action de la chaleur. 1467
Action de l'acide sulfurique. 1467
— des oxydants 1468
— du brome 1469
— de l'acide chlorhydrique. 1470
— du brome, en présence de l'acide chlorhydrique. 1470
— des platinocyanures 1471
— des alcalis 1472
RAPPORT ENTRE LES MATIÈRES PROTÉIQUES ET LES COMPOSÉS HYDROCARBONÉS. . . . 1472

DÉDOUBLEMENT DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES PAR L'HYDRATE DE BARYTE. ANALYSE IMMÉDIATE DES PRODUITS DE DÉDOUBLEMENT. 1474
EXAMEN DU LIQUIDE DISTILLÉ. 1479
EXAMEN DU RÉSIDU FIXE. 1480
Formation d'acides amidés, de glucoprotéines, de leucines, de leucéines, etc 1480-1484
RÉSIDU FIXE OBTENU A 200 DEGRÉS. 1484
Formation de tyrosine, d'acides amidés. 1484-1485
— d'acides hydroprotéiques et protéiques; de bases hydropyrroliques, etc 1486-1489
Dileucéine. Formule de l'albumine. 1490-1494
Recherches sur l'ichtyocolle 1494-1497
ACTION DES FERMENTS ET DE LA PUTRÉFACTION SUR LES MATIÈRES ALBUMINOÏDES. 1497

MATIÈRE ALBUMINOÏDE OBTENUE SYNTHÉTIQUEMENT

Colloïde amidobenzoïque 1497
Action des acides. 1498
— bases 1499
— sels. 1499
Réactions générales. Caractères des solutions 1500
CLASSIFICATION DES MATIÈRES PROTÉIQUES. 1501
Première classification. — I. Matières protéiques solubles dans l'eau. — II. Matières protéiques insolubles dans l'eau. 1501
Deuxième classification. — I. Albumines. — II. Globulines. Caséines. Protéines. Ferments solubles. — III. Substances insolubles dans l'eau. Fibrines, etc. — IV. Albumines coagulées. — V. Albuminoïdes cristallisés. — VI. Matières collagènes. — VII. Substances non classées. . . 1502

I

ALBUMINES

Principales variétés d'albumines et notions générales sur les albumines. 1504

ALBUMINE DES ŒUFS.

Procédés d'extraction 1505
Préparation de l'albumine pure. 1506
Préparation industrielle de l'albumine des œufs. 1506
Propriétés physiques. Propriétés générales. Solubilité. Pouvoir rotatoire. Pouvoir diffusif. Coagulation de l'albumine 1507
Propriétés chimiques. Action de la chaleur sur les solutions d'albumine. . . 1510
Action de l'oxygène. 1511
Action du chlore, du brome et du cyanogène. 1511
Action des acides 1513
Rôle des acides dans la coagulation de l'albumine. 1514
Combinaison de l'albumine avec les acides 1515
Action de l'acide chlorhydrique. Elastine 1515
Action de l'acide iodhydrique. 1516
Action de l'acide azotique. Acide xantho-protéique et ses sels. 1516
Action de l'acide azotique en présence de l'acide sulfurique. 1517
Acide hexanitrosulfonique 1518
Action de l'acide azotique fumant. 1518
Action de l'eau régale. Chlorazol et composés formés 1519-1521
Action des alcalis. 1521
Action des sels alcalins 1523
COMBINAISONS MÉTALLIQUES DE L'ALBUMINE. Albuminates. 1523-1527

ALBUMINE DU SÉRUM OU SÉRINE.

Préparation industrielle. Propriétés physiques et chimiques. 1529
MÉTALBUMINE. 1531
HYDROPISINE 1531

PANCRÉATINE 1532
PARALBUMINE 1532
COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DE L'ALBUMINE D'ŒUF, DE LA SÉRINE ET AUTRES MATIÈRES PROTÉIQUES ANALOGUES 1532
ALBUMINES VÉGÉTALES. Origine. Préparation. Propriétés. Composition . . 1534

II

I. — GLOBULINES.

Variétés de globulines. GLOBULINE 1536
GLOBULINE EXTRAITE DE L'ŒIL 1536
VITELLINE. Vitelline de Denis. Vitelline de Dumas et Cahours 1537
MYOSINE. Origine. Préparation. Propriétés 1539
SUBSTANCE FIBRINOGÈNE. Extraction. Propriétés 1540
SUBSTANCE FIBRINOPLASTIQUE OU PARA-GLOBULINE. Origine. Préparation. Propriétés 1541
Paraglobuline d'Eichwald 1542

II. — CASÉINES ANIMALES.

CASÉINE DU LAIT 1543
Caséine soluble. Préparation 1544
Caséine coagulée. Préparation 1545
Caséine artificielle 1546
Propriétés physiques de la caséine 1546
Propriétés chimiques : Action des acides. Sels de Caséine. Action des alcalis. Action des sels métalliques. Caséinates doubles. Action de la présure 1547
COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DE LA CASÉINE 1551
Applications industrielles 1552
CASÉINE DU SÉRUM. Propriétés 1552

III. — CASÉINES VÉGÉTALES.

LÉGUMINE OU CASÉINE VÉGÉTALE. Historique, préparation, propriétés, composition élémentaire 1553
Légumine de Ritthausen 1557
CONGLUTINE 1558
GLUTEN 1559
CASÉINE CRISTALLISÉE 1560

IV. — PREMIERS TERMES DE LA TRANSFORMATION DES ALBUMINOÏDES PAR LES RÉACTIFS ÉTENDUS ET LES FERMENTS SOLUBLES.

PRODUITS D'HYDRATATION 1560
PROTÉINE 1560
Combinaisons avec les alcalis. Combinaisons métalliques 1562
Protéine du blanc d'œuf. Protéine du sérum. Pseudoprotéine 1563

Bioxyde de protéine 1564
Action prolongée des alcalis sur la protéine : Erythroprotide. Protide . 1564
Trioxyde de protéine ou oxyprotéine 1565
Acide chloroprotéeux 1566
Dérivé sulfurique de la protéine : Acide oxyprotéine-sulfurique ou acide oxysulfoprotéique. Formation, préparation, propriétés, composition . . 1567
Sels de l'acide oxyprotéine-sulfurique 1569
Acide-albumine 1570
Syntonines. Découverte, préparation, propriétés 1571
Hémiprotéine 1572
Hémialbumine 1573
Peptones. Historique, préparation, propriétés 1574
TERMES TRANSITOIRES ENTRE LES ALBUMINOÏDES ET LES PEPTONES 1579
COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DES PEPTONES 1580

III

SUBSTANCES INSOLUBLES SANS TRANSFORMATION PRÉALABLE

Fibrine du sang. Origine, état naturel, préparation, propriétés 1581-1582
Action des acides. Action des alcalis. Action des sels neutres 1582-1585
Combinaisons métalliques de la fibrine 1585
COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE 1586
Gluten-fibrine ou fibrine végétale. Préparation, propriétés 1587
Gliadine. Glutine végétale ou gélatine végétale. Etat naturel. Préparation, Propriétés 1588
Mucédine 1590
Zéine 1590

IV

ALBUMINES COAGULÉES

V

ALBUMINOÏDES CRISTALLISÉS

Caséine végétale cristallisée. Origine, préparation, composition, propriétés 1592
Hématocristalline ou Hémoglobine. Historique, état naturel, préparation . 1593
Propriétés physiques et chimiques. Combinaisons avec l'oxyde de carbone. 1594
Hémoglobine oxyazotée. Hémoglobine et acétylène. Hémoglobine et acide cyanhydrique 1596
COMPOSITION DE L'HEMATOCRISTALLINE 1596
Oxyhémoglobine. Préparation. Propriétés physiques et chimiques. **COMPOSITION** 1597-1599
Méthémoglobine. Formation, propriétés 1599
Hématine. Préparation, propriétés, dosage 1600
Hématine réduite 1603
Recherche de l'hématine 1603

Sels d'hématine : Chlorhydrate d'hématine ou hémine. Préparation, propriétés, composition élémentaire 1604
Bromhydrate et iodhydrate d'hématine 1605

VI

MATIÈRES COLLAGÈNES

Désignation des matières collagènes 1605
GÉLATINE. Colle forte et ichtyocolle. Préparation de la colle forte. Propriétés 1606-1609
OSSÉINE. Origine, préparation, propriétés, composition 1609
FIBROÏNE 1610
CHONDRINE. Préparation, propriétés, composition 1611
TISSU ÉLASTIQUE 1613
SUBSTANCE CORNÉE OU ÉPIDERMOSE 1614
SPONGINE 1616
EMIDINE. ICHTINE 1617
ICHTULINE 1618
ICHTIDINE. MUCUS 1619
MUCINE. COLLOÏDINE 1620
PARALBUMINE 1621
LIMACINE 1621
MYCOPROTÉINE 1622
Composition des bactéries. Composition de la mycoprotéine. Propriétés . . 1622

BIBLIOGRAPHIE DES AMIDES 1625

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

TABLE ALPHABÉTIQUE

A

Acétamide et dérivés 217-228
Acétamidotriphénylméthane . . . 1288
Acétanilide. 1189
Acétaniside 1164
Acétate de cyanogène. 343-345
Acéto-bromamidodiphényle. . . . 1206
Acéto-bromanilides 1200
Acéto-bromonaphtalide 1281
Acéto-bromonitranilides. 1206
Acéto-bromonitronaphtalides. . . 1275
Acéto-chloranilides 1197
Acéto-chloraniside 1164
Acéto-chlorobromamide 236
Acéto-chloronaphtalide 1271
bromo-naphtalides 1271
Acéto-dichloranilide. 1198-1200
Acéto-dinaphtalides. 1283
Acéto-dinitranilides. 1203
Acéto-dinitronaphtalide 1274
Acéto-iodanilides 1201
Acéto-iodonaphtalide 1272
Acéto-naphtalides. 1270-1281
Acétone-β-naphtylhydrazine . . . 1433
Acétonotranilides. 1202
Acétonitrile 241
Acétonitronaphtalide 1273-1282
Acéto-p-tolylnaphtalides 1283
Acéto-trichloranilides 1199-1206
Acétoximes. 4
Acétoxyacétonitrile 244
Acétoxyluréide 689
Acétoxyphényl-m-bromo-p-crétsyl-sulfo-urée 1389
Acétoxyphénylvénésol 1354
Acétoxy-sulfocarbanilide. 1389
Acétoiodo-nitronaphtalide 1275
Acétyl-o-amidobenzamide 936
Acétylamidodisazobenzine 1457
Acétylamidonaphtol. 1172
Acétylamidonaphtylamine 1286
Acétylamidophénol 1164
Acétylchloramidobenzol 1194
Acétyl-chloronitranilides. 1204
Acétyl-cyanacétate de méthyle . . 346
Acétylcyanamide 815
Acétylcyanéthine 298
Acétyl-dinaphtalide 1276
Acétyldioxindol. 1056
Acétylisatine. 1049
Acétylnaphtylsulfo-urée 1375
Acétylphénylnaphtalide 1233
Acétylphénylsulfo-urée 1384
Acétylrosaniline 1288
Acétylsulfocarbimide 563
Acétylsulfo-urée 792
Acétyluréide. 646
Acétyluréthane. 462
Acide acétone-hydrazine-benzoïque. 1428
— acétonyluramique. 694
— acétylbromisatique 1061
— acétylhydrindique. 1061
— acétylisatique 1060
— acétyloxamique. 392
— acétylpersulfocyanique . . 574
— aconitoanilique. 1257
— albumine 1560-1570
— allanique 726
— allantoïque 725
— allantoxanique 726
— allituriqne. 710-718
— allophanique. 677

Acide alloxanique 733
— alluranique 736
Acides amidés et amides acides. . 104
— amidés 37
Acide amido-acétique. 909
— amidobarbiturique 672
— o-amidobenzoïque. 1317
— amidodicyanique 829
— amido-éthanesulfonique. . 894
— amidodiméthylmalonique . 419
— amido-éthylène-sulfureux . 894
— amidoformique. 453
— amidohypurique 969
— amidohydro-para-coumarique. 1110
— amido para hydroxyphényllactique. 1110
— amidophénylglyoxylique . . 1057
— p-amidophénylsulfonique. . 1287
— amidopropionique. 858
— amidosucciny-p-toluolsulfonique 1143
— amido-uramido-benzoïques. 1342
— anhydrodiazo-hémipinique . 1438
— anhydrotriéthylsulfonique . 894
— anilgyoxylique 1266
— anisuramique. 1107-1343
— anthranilique 1317
— azoacétylacétobenzoïque . . 1436
Acides azoïques 1434
Acide azomalobenzoïque 1436
— azonitrométhanebenzoïque. 1436
— azo-opianique 1127
Acides azotoluènesulfuriques. . . 1399
Acide o-azoxybenzoïque 1407
— barbiturique. 665
— benzoyl-éthyl-thiocarbamique. 942
— benzoylmalamique 942
— bichlorisamique 1045
— bromindolacétique 1424
— bromobarbiturique 668
— bromocitraconanilique. . . 1250
Acides bromohippuriques 965
Acide bromo pseudocumol-sulfonique. 1153
— camphoramique 436
— camphoranilique 1254
— carbamique 453
— carbaminique 453
— carbanilique. 1317
Acide carbonique. 446
— carburamique 677
— chenocholique 907
Acides chlorohippuriques 964
Acide chlorisamique 1045
— chloroprotéeux. 1566
— chromosulfocyanique . . . 533
— citraconamique. 432
— citraconanilique 1249
— citranilique 1263
— citrazinique 885
— citrodiamique 887
— citrodianilique 1263
— citrodinaphtylamique . 1279-1284
— citromonoaminique 884
— cyanacétique. 343
— cyanamido-carbonique. . . 819
Acides cyanés 340
Acide cyanhydrique. 147
— cyanique. 149-489
— cyanique normal. 501
— cyanique insoluble. . . . 504
— cyanilique. 516
— cyanobutyrique. 350
— cyanocrotonique 350
— cyanoformique. 341
— cyanomalonique 353
— cyanomélurique. 848
— cyanopropionique. 348
— cyanurothioglycollique. . . 362
— cyanurique. 506
— cyanurique insoluble . . . 504
— α-cyanurique. 516
— β-cyanurique. 510
— cyanurique normal. . . . 517
— cyanuromalique. 676
— dialurique. 702
— diazohippurique 970
— dibarbiturique 675
— dibromobarbiturique . . 668-676
— dibromosuccinurique . . . 409
— dicyanique. 504
— diéthyloxamique 391
— diéthylsulfamique. 893
— diglycollamidique. 853
— dilituriquc. 669
— diméthylbarbiturique . . . 667
— diméthyldibromobarbiturique. 669
— diméthylindolacétique . . . 1430
— diméthylindolcarbonique. . 1430

Acide diméthylmalonamique. . . 419
— diméthyloxamique 391
— diméthylparabanique . . . 664
— diméthylthioparabanique . 793
Acides dioxy-benzuramiques. . . 1454
Acide dioxypyridinocarbonique. . 885
— déphénylsuccinamique. . . 1236
— disulfocarbamique 480
— disulfocyanique 563
— dithiocarbamique. 480
Acides dithiocarbamiques substitués (éthers de ces acides). 483
Acide ditoluyldiamidopyruvique . 974
— éthylindoxylique 1071
— éthylindoxylique 1014
— éthyloxalanthranilique . . 1072
— éthyloxamique. 390
— éthylphénylhydrazine-phénylglyoxylique 1426
— éthylpyroméconamique . . 872
— éthylsuccinamique 409
— éthylsuccinurique. 659
— éthylsulfamique 892
— éthyluramidobenzoïque . . 1340
Acides éthyluriques. 752
Acide euchroïque 1083
— fulminique. 253
— fulminurique (chloro et bromo) 271
— fumaramique. 427
— gallamique 1123
— glutiminique. 419
— glycoloxysulfocarbamique . 474
— glycoluramique 691
— hexanitrosulfonique (de l'albumine). 1518
— hippurique 956
— hydantoïque. 691
— hippurylamidoacétique . . 969
Acides hydrazine-benzoïques. . . 1428
Acide hydrazine-benzopyruvique. 1427
— hydriudique 1054
— hydrobenzurique. 971
— hydrobenzylurique 971
— hydroxybenzylurique . . . 972
— hydromellonique. 845
Acides hydropotéiques. 1486
Acide hydroxanthique 572
— hydroxonique 728
— hydurilique 705
— hydurilique bichloré . . . 707
Acide hyotaurocholique. 905
— indazolacétique 1424
— indoxylique 1014
— indoxylique 1070
— indoxylsulfurique. 1069
Acides iodohippuriques 966
Acide isamique 1044-1057
Acides isatiques chlorés et bromés. 1058
Acide isocyanacétique 347
— isocyananilique 275
— isocyanique 489
— isocyanopropionique. . . . 349
— isocyano-urique 260-270
— isofulminurique 272
— β-isofulminurique. 279
— isopropyloxamique. . . . 392
— iso-urique 707-753
— itaconanilique 1252
— lactamidique. 858
— lacturamique. 695
— leucyluramique 695
— malanilique 1259
— maléinanilique. 1248
— malono-anilique 1232
— malyluréique 696
— méconamique 888
— mélanurénique. 838
— mélanurique. 838
— mélidoacétique. 832
— mellonhydrique 845
— mellonique 845
— mesoxaluramique. 733
— méta-amidophénylglyoxylique. 1061
— métafulminurique 273
— méta-isatique 1061
— méthine-tricarbonique. . . 441
— méthylalloxanique 735
— méthylglycoluramique. . . 693
— méthylhydantoïne-carbonique. 694
— méthylhydantoïque 693
— méthyloxamique 338
— méthylparabanique. . . . 663
— méthylphénylfumaramique. 1247
— méthylphényl-hydrazinephénylglyoxylique 1426
— méthyltartronamique . . . 877
— méthylthioparabanique . . 793
— méthylurique 750
— monosulfocarbamique. . . 470

Acide myromélique 756
— α-naphtalidique. 1280
— naphtylhydrazine - pyruvique. 1432
— naphtyl-β-imidobutyrique . 1285
— β-naphtylhydrazine-pyruvique. 1433
— naphtyloxamique. 1276
Acides nitriles 355
Acide nitrobarbiturique. 669
— nitrobenzinesulfurique . . 1461
— nitrocresyl-azobenzoylacétique. 1436
Acides nitroliques 75
— nitro-hippuriques. 966
— nitro-oxalniliques. 1227
Acide p-nitro-pyrotartranilique. . 1241
— nitrosobarbiturique. . . . 671
— nitrosoéthylindoxylique . . 1015
— nitrosonitrobarbiturique . . 672
— nitro-uramidobenzoïque. . 1341
— nitrotyrosique 1119
— oxamique 381
— oxaluramique 654
— oxalurique. 654
— oxalylhydroxamique . . . 393
— oxanilique. 1223
— oxethylsuccinamique . . . 877
— oxonique 755
— oxybenzuramique. . . 1107–1338
— oxyhippurique 1105
— oxyprotéinesulfonique. . . 1567
— oxysulfocarbamique. . . . 471
— oxysulfoprotéique. 1567
— parabanique. 660
— (synth. de l'). 721
— paramique. 1085
— para-oxyphénylamide-propionique. 1110
— persulfocyanique. 572
— phénacéturique 973
— phénylazobenzolacétique. . 1435
— phénylhydrazine-phénylglyoxylique 1426
— phenyloxamique 1223
— phénylphtalamique 1307
— phénylpyrotartrique. . . 1240
— phénylsuccinamique. . . . 1235
— phénylsulfamique. 1177
— phénylsulfhydantoique . . 1386
— phényltartramique 1261
Acide phosphoré (dérivant du diphénylacétamique) . . . 1210
Acides phtalamido-benzoiques . . 1309
Acide phtalamique. 1074
— phtalanilique. 1307
Acides protéiques 1486
Acide pseudo-sulfo-urique. . . . 798
— pseudo-urique 714-754
— purpurique 710-756
— pyrotartranilique. 1240
— rhodanique 360
— rhodanuroacétique 302
— salicylurique. 1097
— sarcosinurique. 757
— sarcoturique. 693
— sébamique. 425
— séléniocyanique 576
— sénévollactique. 363
— stryphnique 756
— suberamique. 423
— suberanilique 1244
— succinacyamique 818
— succinamique 406
— succinanilidique 1235
— succinobenzolsulfamique. . 1131
— succinocarbamique 658
— succinurique. 658
— sulfamine barbiturique . . 674
— sulfanilique 1177
— sulfocarbamique 469
— sulfocitraconurique 792
— sulfocyanacétique. 356
Acides sulfocyanés 340-355
Acide sulfocyanique. 520
— sulfocyanoformique. . . . 356
— sulfocyanuracétique. . . . 362
— sulfocyanurique 567
— sulfodialurique. 798
— sulfohippurique 968
— sulfo-hydantoïque 798
— sulfoindigotique 1024
— sulfomélanurique. 841
— sulfophénicique. 1024
— sulfoprotéique 1562
— sulfoprussiamique 842
— sulfopurpurique 1026
— sulfosuccinurique. 793
— sulfosulfuramique. 486
— sulfo-uramido-barbiturique. 707
— sulfoxamique. 394
— sulfoxycarbamique 476

Acide tartramique 879
— tartranilique 1261
Acide tartronamique. 875
— taurochénocholique 906
— taurocholique. 901
— thiocarbamique 469
— thiodiglycollamique. . . . 854
— thiopthalurique. 1390
— thiosulfuramique. 486
— thiosulfocarbamique. . . . 480
— thiourique. 674
— thioxamique 394
— thiuramique disulfurique. . 483
— triazobenzolsulfonique. . . 1450
— tricarballylique. 443
— tricyanique. 506
— tyrosine hydantoïque . . . 1120
— tyrosine sulfureux 1120
— uramidohippurique. . . . 1343
— uramilique. 653
— uramique 653-690
— uranthranilique. 1343
— ureux. 761
— urinilique 757
— urique. 741, 753, 758
— urodibenzoïque. 1340
— urosulfurique. 799
— uroxanique. 754
— violurique. 671
— xanthoprotéique. 1516
Aconitanilide. 1256
Aconitobianile. 1256
Adipinamide 421
Alanine. 858
Alantamide. 1090
Albuminates. 1560
— métalliques. 1523
Albumines coagulées 1591
— (proprement dites). . 1504
Albumine des œufs. 1505
— du sérum. 1527
Albumines végétales. 1532
Albuminoïdates. 1560
Albuminoïdes (matières). 1463
— (notions générales sur les). 1465
— (réactions générales des). 1467
— (analyse immédiate des produits de dédoublement des). . 1174
Albuminoïdes (classification des). . 1501
Alcalamides. . . . . 64 à 79
— aromatiques. 109
Alcali-albuminate 1560
Alcalimides 140
Aldéhydacétamide. 239
Aldoximes. 4
Aleurone. 1592
Allantoïne. 722
Allantoxaïdine 728
Alloxane. 736
Alloxantine. 708
Allylcrésylène disulfo-urée. . . . 1383
Allycyanamide 813
Allylphénylène-disulfo-urées . . . 1383
Allylphtalimide. 1078
— sulfo-urée 782
Allyltaurine 900
Amides 1, 16, 18, 19, 23, 39, 41,
— 43, 44, 45, 47, 49, 50, 51, 52,
— 53, 54, 93 à 101, 103, 105. 106,
— 108, 205
— (classification des). . . . 82
— d'acides et d'amines aromatique. 111
— d'acides polybasiques simples 444
Amide acéto-p-bromo-o-amido-
— phénolique 1166
— acéto-triamidophénolique. 1167
— acrylique. 331
— allophanique. 681
— de l'amidocrésol. 1170
— amido-glutarique acide. . 417
— amidohydrocinnamique. . 988
— amidomaléique. 424
— amidosuccinique. 910
— amidotoluylique. 985
— anchoïque. 424
— anilidoacétique 1220
— anilidobutyrique. 1222
— anilidopropionique. . . . 1222
— anilidopyrotartrique . . . 1242
— m-anilinesulfonique. . . 1139
Amides des amidothiophénols. . . 1173
— aromatiques (description
— des) 929
Amide asparitique 910
— benzhydrylamiformique. . 1268
Amides benzolsulfoniques 1129
Amide benzoylacétique. 942

Amides des acides benzoïques bromés 1292
— et nitriles bromobenzoïques 953
— bromobenzolsulfoniques . 1153
— bromobenzoldisulfoniques 1134
— bromo-cymolsulfoniques . 1155
— bromo-nitrobenzolsulfoniques 1137
— bromopyromuciques . . . 870
— de l'acide p-bromo-toluylique 984
— carbamique 583
— carbocuminiques 993
— carboniques 452
— carvacrolacétiques 1171
— chlorobenzolsulfoniques . 1132
— nitrobenzolsulfoniques . . 1133
— nitrosalicyliques 1104
— salicyliques 1101
Amide chlorotoluylique 983
— cholalique 907
— coumarique méthylé . . . 1121
Amides citriques 884
Amide cumiuique 992
— cumylénylacrylique . . . 996
— déhydracétique 1267
— desoxalique 889
— desoxybenzoïnocarbonique 1126
— dibromobenzolsulfonique . 1134
Amides diéthylbenzolsulfoniques 1154
— diéthylglycollamidiques . . 909
Amide diéthyglyoxylique 919
— diisobutylglyoxylique . . 920
— dinitrobenzoldisulfonique . 1137
— diphénylphosphénique . . 1162
— diphénylsulfamique 893
— diphénylsulfonique 1160
— diphényltoluylique 1304
— formobutyrique 929
— formo-isobutyrique 924
Amides des glucoses 112
Amide glycocollique 909
— glyoxylique 919
— glycollamidique 910
— hippurique (tri) 963
— hippurylamidoacétique . . 970
— homocuminique et isomères 992
— homotoluique 987
Amides d'hydrocarbures nitrés . . 112
— hydrocinnamiques 987
— iodobenzoïques 954
— iodobenzolsulfoniques . . 1136
— iodo-α-toluyliques 977
Amide isobutylsulfonique 1154
Amides p-isocymolsulfoniques . . 1155
Amide p-isopropyl-o-nitrophényllactique 1090
— isotoluylique 985
— itaconique 434
— laurosulfonique 1157
— lépargylique 424
— lévulinique 924
— malique 876
— malyluréique 695
— mesoxalique 925
— mésitylène-sulfonique . . . 1152
— mésityléinique et isomères . 987
— méthoxyphénylamidoacétique 1109
— p-méthylpropyl (normal)-benzolsulfonique 1155
— méthylsuccinurique . . . 659
Amides non carbonés 89
Amides napthalinosulfoniques . . 1175
— et nitriles disulfoniques . . 1158
— des acides nitrobenzoïques 955
— nitrobenzolsulfoniques . . 1136
— nitrocuminiques 191
Amide o-nitranilinesulfonique . . 1139
Amides p-nitro-oxybenzoïques . . 1106
Amide nitrophényllactique . . . 1088
Amides des acides nitrosalicyliques 1101
— des acides nitro α-toluyliques 977
— noropianiques 1127
— oxaluriques 637
Amide m-oxybenzoïque 1105
Amide orthoxybenzoïque 1093
— oxybenzuramique 1334
Amides et nitriles oxybutyriques . 863
Amide α-oxycaprylique 868
— o-oxycinnamique méthylé . 1121
Amides et nitriles oxycaproïques ou isomères 867
Amide oxy-isophtalique 1123
Amides de l'oxyméthénylamido-thiophénol 1173
— m-oxyphénylacétiques . . 1108
— oxyphénylglycolliques . . 1122

Amides phénolacétiques. 1162
— phénoxyacétiques. 1162
— phénoxypropioniques. . . 1163
— de l'acide p-phénylacétique (chloro) 976
Amide de la phénylalanine . . . 988
— phénylamidoacétique. . . 981
— phénylamido-iséthionique. 1142
Amides du p-phénylamidophénol. 1168
Amide α-phénylamidopropionique 988
— phénylangélique. 996
Amides phénylanilidoacétiques. . 1304
— phénylène-diacétiques . . 1080
— phénylglycolliques. . . . 1086
— phényl-α-lactiques 1087
Amide phénylméthylamidoacétique. 981
— phényloxycrotonique . . . 1091
— phénylpropiolique 997
— phénylpropionique. . . . 987
— phosphoreux 92
Amides phosphoriques. 91
Amide phlorétinique 1110
Amides isophtaliques. 1078
— m-phtaliques 1078
— p-phtaliques 1078
— phtaliques et térephtaliques. 1078
— pseudocumolsulfoniques . 1153
Amide pyromucique 869
— pyruvique. 920
— sulfoacétique 237
Amides sulfobenzyliques, 1144, 1146, 1147
Amides sulfonés du bromobenzol . 1134
— du butylbenzol 1156
— sulfonés du propylbenzol et du dipropylbenzol 1154, 1157
Amide sulfoné du tétraméthylbenzol dissymétrique . . . 1156
Amides sulfurés 9111
— sulfuriques. 90
— toluolsulfoniques (bromés et chlorés) 1146
Amide du toluol 1143, 1145
— du xylène. 9, 1149
Amides tartriques. 877
Amide térephtalosulfonique. . . 1079
Amides tétrabromobenzolsulfoniques. 1135
— des thioamidophénols. . . 1173
Amide toluidinoacétique. 1221
Amides toluidinosulfoniques . . . 1148
— toluolsulfoniques . . 1144, 1145
— toluyliques (amido et bromo) 976, 979, 982, 985
— des tolylamidophénols . . 1169
Amide tribromobenzolsulfonique. 1135
— trichlorolactique. 859
Amides xylène-dicarboniques. . . 1080
— des xylols 1150, 1151
Amidines 134
Amidoacétamide 909
— azobenzol 1408
— azocrésylène 1410
— azoïques. 1408
— azoïques du xylène et du pseudocumène. 1412
— azonaphtaline. 1412
— azophénylène. 1408
— azo- et diazotoluène. . . . 1410
— azoxylène mixte 1412
— azoxylols. 1410
— benzamide. 934, 1408
— butyramide. 316
— dinaphtylamide. 1412
— diphénylimide 1408
— disazobenzine. 1457
— hydrodiazobenzol 1447
— isobenzalphtalimidine . . . 1127
— malonamide. 399
— méthylanthranol (dér. acétylé de l'). 1173
— phénylhydrazine 1447
— propionamide. 284
— nitrile. 307
— triazobenzine. 1449
— triphénylméthane (dér. azoïq. de l'). 1401
— tyrosine 1119
Amidoxines 4
Ammélide. 839
Amméline. 835
— sulfurée. 837
Amylcaproyluréide 651
Angélamide 335
Angélylsulfo-urée. 784
Anhydride hippurique. 964
— sulfocyanique. 568
Anhydroacétyl-amidobenzamide. . 936
— amidobenzométhylamide. 937

Anhydroacétyldiacéténylamidine.. 230
Anhydrophényltaurine 1142
Anilides. 1175
— d'acides alcalis. 1265
— d'acides aldéhydiques. . 1266
Anilide amidotoluique 1303
— angélique 1219
— benzolsulfonique 1140
Anilides butyriques. 1216
— camphoriques 1254
Anilide du chlorure phosphoreux 1178
Anilides citriques 1263
Anilide déhydracétique. 1267
Anilides du diacétone. 113
Anilide diméthylbenzoïque . . . 1305
— hexylique 1218
Anilides lactiques. 1258
— maléiques. 1248
— maliques. 1259
— maloniques. 1232
— mésityléniques. 1305
Anilide nitrosalicylique. 1314
— octylique 1218
Anilides oxaliques 1223
— oxybenzoïques 1312
Anilide phényllactique nitré. . . 1312
Anilides phosphoriques. 1180
— propioniques. 1216
— pyrotartriques. 1240
— subériques. 1244
— succiniques. 1235
Anilide tétradécylique 1218
Anilides valériques. 1217
Anilidomalonylanilide. 1235
Anisamide. 1108
Anisanilide. 4315
Anisodiuréide 1335
Arachidamide. 329
Arsénianilide. 1181
Asparagine. 910
Asparamide 910
Azimidés (composés) 1453
Azimidotoluène. 1453
Azines. 1454
Azobenzine. 1394
Azobenzide.. 1394
Azobenzol. 1394
Azobenzolrésorcine. 1404
Azobenzol-toluylène-diamine. . . 1410
Azochlorophénol 1401
Azocumène 1398
Azocymène 1398
Azoïques 161, 173, 176, 1393
Azophénéthol 1404
Azophénine 1414
Azophénol. 1403
Azophénylène 1434
Azotoluènes. 1398, 1399, 1400
(Para-azotoluènes bromés). . . . 1400
Azotoluïdes 1398
Azotures 6
Azoxybenzide 1406
Azoxybenzine 1406
Azoxylène. 1398
Azoxytoluène 1407
Azylines et indulines 197

B

Bactéries (composition des) . . . 1622
Bases dérivées de la cyaméthine . 247
— de la cyanéthine. . 299
Benzacine. 976
Benzalphtalimidine. 1125
Benzamide. 930
Benzamide mercurique 932
Benzanilide 1289
Benzidine sulfo-urée 1379
Benzimidobenzamide 949
Benzine-azorésorcine. 1441
Benzodiœnanthotétra-uréide . . . 1335
Benzodiuréide 1334
Benzolamido-azonaphtaline. . . . 1413
Benzoldiazo-naphtylamine. . . . 1448
Benzonitraniside. 1297
Benzonitrile 944
Benzonitrocumide. 1296
Benzosulfanilide trinitré. 1142
Benzo-uréides 1336
Benzoyl-o-amidobenzamide. . . . 938
Benzoyl-o-amidobenzométhylamide 937
Benzoylanilides bromo-nitrés. . . 1294
Benzoylbenzylanilide 1302
Benzoylbenzylsulfo-uréide 1386
Benzoylbromanilide. 1292
Benzoylchloramide 933
Benzoylchloranilide. 1291
Benzoylcyanamide 1344
Benzoylditoluide 1301
Benzoyléthylanilide. 1295

Benzoylglycocolle. 956
Benzoyliodanilide. 1292
Benzoylleucine. 972
Benzoylmélamines 1351
Benzoyl-méthylanilide. 1295
Benzoylnitranilides 1293
Benzoyl-o-nitro-benzylanilide . . 1302
— toluylanilides 1303
Benzoyl-o-nitro-p-ditoluide . . . 1302
— p-dinitro-p-ditoluide. . . . 1302
Benzoyl-nitro-toluides. 1299
Benzoylphénylsulfo-uréide. . . . 1386
Benzoylphényltoluide 1301
Benzoylsalicylamide. 1098
Benzoylsalicylonitrile. 1099
Benzoylsalicylonitrile. 1100
Benzoyl-sulfocarbimide 941
Benzoyl-sulfo-uréide 1385
Benzoyltoluides 1298
Benzoyltrichlorotoluide 1299
Benzylacétamide 1267
Benzylcarbamino-sulfométhyl-benzylimide. 1361
Benzylcarbimide 1319
Benzylidène-méthylphényl-hydrazine 1427
Benzylphtalimide-orthocyané. . . 1077
Benzylsélénio-urée 1391
Benzylsénévol 1355
Benzylsulfo-urée 1361
Benzylurée 1322
— 1323
Benzyluréthane. 1319
Biazobenzolphloroglucine 1405
Bioxyde de protéine 1564
Biuret. 681
Boranilide. 1177
Bromacétamides 235
Bromacétonitrile 253
Bromalacétamide. 241
Bromalallylsulfo-urée 784
Bromal-urée. 468
Bromazobenzols. 1397
Bromindasols 1422
Bromisatosulfites. 1048
Bromoacétylamide 647
Bromocitraconimide 433
Bromocitraconimide (di). 433
Bromonaphtalide. 1159
Bromophénylsulfo-urée 1360
— nitrophénolsulfo-urée. . . 1360
Bromopropionitrile. 307
Bromoxaléthyline. 375
Bromoxycyanoconicine. 304
Bromure de benzamide. 933
Bromure de phénylbromacétimide. 975
Butylacétanilide 1209
Butylbromisatine. 1049
— bromisatoïne.. 1049
Butylchloral-uréthane. 468
Butylsulfo-urée. 781
Butyramide 309
— mercurique 310
Butyranilides. 1216
Butyro-uréide 650
Butyrylchloral-acétamide. 241
Butyryl-cyanamide 816

C

Camphamide. 337
Camphonitrile 338
— phénylhydrazine 1433
Camphoramide. 435
Camphoranile 1255
Camphoréthylimide. 438
Camphorétylimide-éthylimidine . 439
Camphorimide. 437
Camphoronamide. 443
— diamide. 444
Camphoronitrile 440
Camphylbenzamide. 941
Capramide. 325
Caproamide 318
Capronanilide. 1218
Capronitrile. 319
Caprylamide. 321
Caprylanilide 1218
Caprylonitrile 321
Carbamide. 583
Carbamine. 583
Carbaminocyamide 829
Carbanilamide 1322
Carbéthylphénylimide. 1349
Carbimide. 489
Carbodiimide (dérivés du). . . . 1347
Carbodinaphtylimides. 1348
Carbodiphénylimide. 1348
Carboditolylimide. 1349
Carbonylamines 494
Carbonylbiuret. 684

Carbonyldiuréide. 685
Carbophényl-crésylimide 1349
Carbophényl-p-tolyl-uréide. . . . 1348
Carbopyrrolamide 869
Carburamide. 681
Carbylamines. 3
Caséines animales 1543
Caséine artificielle 1546
Caséine coagulée. 1545
Caséine cristallisée. 1560
Caséine du lait. 1543
Caséine du sérum 1552
Caséines végétales. 1553
Chloracétanilide 1195
Chloracétonitrile. 248
Chloracétyluréide. 648
Chloralacétamide. 240
Chloralallylsulfo-urée. 784
Chloral-cyanamide 824
Chloral-cyanhydrique 861
Chloraldiacétamide. 240
Chloraldichloracétamide. 241
Chloral-uréthane. 467
Chlorazobenzines. 1396
Chlorazol 1520
Chlorhydrate d'acétanilide. . . . 1193
Chlorhydrate de benzamide . . . 932
Chlorisamides 1045
Chlorisatosulfites. 1048
Chlorobenzine azophénol 1441
Chlorobenzonitriles. . . 951, 952, 953
Chlorocrotonyluréide 652
Chlorocyanamide. 843
Chlorocyanilide. 1346
Chlorocyanoconine 501
Chloro-diéthoxyl-acétonitrile. . . 354
Chlorodioxéthylacétonitrile. . . . 252
Chlorodipropyoxyl-acétonitrile . . 854
Chloro-éthyloxypropylacétonitrile. 25
Chloroformylméthylanilide. . . . 1186
Chloroformylphénylanilide. . . . 1186
Chloromalonamide 400
Chlorométhylchloracéto-uréide . . 650
Chloronaphtalide. 1159
Chloronitro-acétaniside 1167
Chloropropionamide 281
Chloropropionitriles 306
Chloropyromucoéthylamide . . . 870
Chlorosuccinimide 414
Chlorotaurine 898
Chloroxaléthyline. 371
Chlorure de benzanilidyle. . . . 1290
Chlorure de benzoyltoluidimide . 1299
Chlorure de dioxindol. 1056
Chlorure éthyloxanilique 1226
Chlorure hippurique 963
Chlorure isatique 1041
Cholestrophane. 664
Chondrine. 1611
Chryséane. 575
Cinnamide 944
Cinnanilide 1308
Citraconamide 432
Citraconanile 1250
Citraconanile (iodo). 2151
Citraconanilide. 1252
Citraconimide 433
Citramide 887
Citranilide. 1264
Citrodianile 1264
Citrodi et trinaphtylamides. 1280-1284
Citrotrinaphtylamide 1280
Classification des imides. 142
Colloïde amidobenzoïque 1497
Colloïdine. 1620
Coménamide. 889
Composés amidés divers. 141
Composés azoïques. 1394
Composés organiques dérivés des combinaisons fondamentales de l'azote 11
Conglutine. 1557
Crésylallyl-sulfo-urée 1372
Crésyl-diazopipéridide. 1438
Crésylène-disulfo-carbimide . . . 1356
Crésylène-disulfo-urée. 1382
Crésylène-sulfo-urées. 1379
Crésylène-urées. 1332
Crésylnaphtyl-sulfo-urées 1373
Crésylphtalimide. 1310
Crésylsulfocarbimides. 1355
Crésylsulfo-urées. 1371
Crésylsulfo-uréthanes. 1358
Crésyltoluylène-sulfazides et composés nitrés 1462
Crésylurazol. 1432
Croconodianilide 1266
Crotonamides 331
Crotonitrile 332
Crotonylsulfo-urée 784
Cuminamide. 990
Cuminanilide 1306

Cuminobenzosulfamide 1306
Cumonitrile 991
Cumylsalicylamide 1099
Cyamélide. 504
Cyanacétamide. 237
Cyanacétique-urée 644
Cyanacétodiméthyluréide 648
Cyanamide 804
Cyanamide (et acides sulfoconjugués aromatiques) 1347
Cyananilide 1345
Cyanbenzine. 975
Cyanéthine (dérivés oxyalcooliques) 305
Cyanéthine 292
— (isomère de la). . . . 294
Cyanmélamidine 833
Cyanobenzol. 944
Cyanobenzophénone. 1124
Cyanoconiine. 300
Cyanodiphényloxamide 1230
Cyanoformanilide. 1185
Cyanoformamide 210
Cyanogène (notions théoriques sur la série du) 143
Cyanogène (action de l'eau sur le) 146
Cyanphénine et combinaisons. . . 948
Cyanuramide. 830
Cyanurates (mét.) 508
Cyanurate de benzyle 1319
Cyanure d'acétyle 921
— d'amyle (iso). 319
— d'amidobenzyle. 979
— de benzyle. 974
— de butyryle 923
— de bromométhyle. . . . 253
— de cétyle 328
— d'éthyle. 285
— d'éthylène. 405
— d'éthyle et d'argent. . . 289
— d'isovaléryle 925
— isopropylique 313
— de myricyle 330
— de méthyle 241
— nitrobenzylique 977
Cyanure de phényle 944
— de phosphore 181
Cyanures doubles de propionitrile. 290
Cyanure de propionyle 923
— de propyle. 312
— de trichloracétyle. . . . 921
Cymylphénylurée. 1328
Cymylurée. 1323

D

Déhydracétylsulfo-urée 794
Déhydromucamide 882
Dérivé acétylé de l'amido-pseudocuménol. 1172
Diacétamide. 227
Diacétanilide. 1194
Diacétonitro-naphtalide 1275
Diacétopropionamide 284
Diacétylcyanamide 816
Diacétylméthénylamidine 230
Diallyloxamide. 378
Diallyluramide. 672
Diamido-azobenzol 1409
Diamido-azotoluol 1410
Diamido-benzoïques (sulfates) . . 1437
Diamido-hydrazobenzol 1409
Diamido-indigo. 1028
Diamido-perchlorométhylcyanidine 251
Diamyloxamide. 378
Diazoacétamide 1437
Diazoamidés 1441
Diazoamidés mixtes. 1446
Diazoamidobenzine. 1446
Diazoamidobenzol 1446
Diazodiphényldiamine. 1446
Diazoïques. 154
167, 179, 182, 185, 192, 196, 1437
Diazophénols. 1439
Dibenzamide. 973
Dibenzanilide 1290
Dibenzotri-uréide 1334
Dibenzoyldicyanodiamide 1350
Dibenzoylphénylamide 1296
Dibenzyloxamide. 1268
Dibenzylsélénio-urées. 1392
Dibenzylsulfo-urées. 1371
Dibenzylurées 1327
Dibromo-indigo 1027
Dibromomalonamide 400
Dibromonitroacétonitrile 179
Dibromophénylbenzamide 1298
Dibromophénylphtalimide 1310
Dibromopropionamide. 282
Dibromotyrosine 1117
Dibutylsulfo-urée. 788

Dicarbimide 504
Dicarbotétrimide 825
Dichloracétanilide 1196
Dichloracétonitrile 249
Dichlorophénylbenzamide 1297
Dichlopropionamide. 281
Dichlopropylacétonitrile. 252
Dichloroxéthylacétonitrile 252
Dichloroxyméthylacétonitrile. . . 252
Dicrésylurée. 1327
Dicyanamide. 824
Dicyandiamide 825
Dicyandiamidine 826
— sulfurée 828
Dicyanodiamide 825
Dicyminylsulfo-urée 1378
Di-diphénylsulfo-urée. 1378
Diéthylazohydroquinone. 1405
Diéthylbenzamide 941
Diéthylcyanamide. 813
Diéthylidènesulfo-urée 791
Diéthylmalonylamide 400
Diéthyloxamide 370, 375
Diéthylsulfo-urée. 787
Diglycollamidaniline 1196
Diglycollamide. 852
Diglycollamidodiuramide 647
Diglycollimide. 853
Diguanide. 829
Dihexysulfo-urée 788
Diiodonitroacétonitrile 279
Diisatogène 1016
Diisoamyluréthane 463
Diisobutyloxamide 378
Dileucéine. 1490
Diméthylacéto-uréide. 650
Diméthylbenzamide. 940
Diméthylfumarimide 434
Diméthylfumarophénylimide . . . 1248
Diméthylindazol 1424
Diméthylindol 1429
Diméthylmalonamide 419
Diméthylmalonylamide 309
Diméthylmalonyl–diméthylamide . 419
Diméthylmalonyl-tétraméthylamide 420
Diméthyloxamide. 368
Dimétbylphénylsulfamide 1139
Diméthylsuccinamide 403
Diméthylsuccinimide 422
Diméthylsulfo-urée. 787
Diméthyluréthane 462
Dimétoxybenzosulfo-uréide . . . 1388
Dinaphthylsulfocarbamides . . . 1374
Dinaphthylsulfo-urée 1377
Dinaphthyl-urées 1328
Dinitro-acétaniside 1167
Dinitro-acétonitrile. 277
Dinitro-azobenzine 1406
Dinitro-benzamide 934
Dinitro-citraconanilide 1251
Dinitro-indigo 1027
Dinitroso-nitroazobenzine-*o*-dioxéthylazobenzol 1403
Dioxindol 1054
Dioxyazobenzol 1404
Dioxycyanoconine. 305
Dioxyméthylacétylurée-diéthylique 693
Dioxyphénolsulfo-urée 1369
Diphénéthylsulfo-urée. 1325
Diphénine. 1409
Diphénylacétamide 1209
Diphénylamide benzolsulfonique . 1141
Diphénylamidobenzol-urée. . . . 1444
Diphénylamine-fumarimide . . . 1248
Diphénylamine-succinéine. . . . 1240
Diphénylasparagine. 1265
Diphénylbenzamide. 1293
Diphénylcarbimide 1320
Diphénylcrésylène-disulfo-urées . 1384
Diphénylcrésylurée 1329
Diphénylcyanamide. 1346
Diphényl-diéthylurées. 1330
Diphényle (matières colorantes du) 1460
Diphénylcarbodiazone. 1381
Diphényl - paraphénylène - disulfo-urée 1383
Diphénylhydrazine 1416
Diphényloxamide. 1229
Diphénylsénévol 1355
Diphénylsubéramide 1245
Diphénylsulfocarbazone 1380
Diphénylsulfo-urée 1364
Diphényltartramide. 1260
Diphénylurées 1325
Diphényluréthane 1321
Dipropionamide bromé 283
Dipropyloxamide. 377
Disalicylamide 1096
Disulfocyanogène. 569
Dithio-acétanilide 1096
Dithio-oxanilide 1132
Diuréide glycollique 688

Diuréide pyruvique 729
— tartronylmalonique . . . 705
— tartronylmésoxalique . . 708

E

Élaïdamide 336
Élastine. 1515
Émydine 1615
Épicyanhydrine 923
Érythroprotide. 1565
Essence de moutarde 552
— — benzylique . 1355
— — phénylée . . 1353
Éthers allophaniques 679
— benzimidiques. 950
Éther carbaminobenzylique . . . 1319
— carbamique 459
Éthers cyaniques normaux. . . . 502
— cyaniques (polymères des) 517
Éther cyanurique. 510
Éthers cyanuriques normaux. . . 518
— cyanamido-carboniques. . 821
Éther diéthylcyanomalonique . . 353
— disulfocarbamique 482
— dithiocarbamique. 482
— éthylacétyloxanilique . . . 1226
— éthylamidomaléinamique . 428
— éthylbromo-oxanilique . . 1227
— éthylcarbamique 460
— éthylchlorofumaramique. . 427
— éthylcyanhydrique 285
— éthylcyano-acétoacétique. . 351
— éthyl-cyanométhyl- et éthyl-acétoacétique 352
— éthyldisulfocyanique . . . 566
— éthylmalonanilique 1233
— éthyl-méthylcarbamique . . 462
— éthylméthyloxamique . . . 389
— éthyl-α-naphtylamido-succinamique 1280
— éthyl-oxalo-oxamique. . . 392
— éthyloxalurique 656
— éthyloxamique 383
— éthyloxanilique. 1225
— éthyloxysulfocyano - carbamique 478
— éthyloxysulfoéthyl - carbamique 475
— éthylparacyanoformique. . 342
Éther éthyl-m-uramidobenzoïque. 1340
— fulminurique. 270
— isocyanurique 270
— indoxanthique 1071
— indoxanthydique 1071
— indoxylique 1014
— isatogénique 1073
— isoamylcarbamique 464
— isobutylcarbamique. . . . 464
— isocyanique 494
— isosulfocyanique 552
— méthylcarbamique 460
— méthyl-cyano-acétoacétique 351
— nitroso-indoxanthique. . . 1072
— oxamique de l'alcool benzylique 1174
— oxysulfocarbamique. . . . 472
— propylcarbamique 464
— propylcyanhydrique. . . 312
— séléniocyanique 579
— sulfo-allophanique 799
Éther sulfocyanique 547
— sulfoxycarbamique 476
Éthers sulfoxycarbamiques (dérivés alcooliques des). 479
Éthers méthythioxamiques . . . 395
Éthoxacétamide 850
Éthoxylcyaméthine 299
Éthoxycyanoconine 304
Éthylacétanilide 1208
Éthylacétyluréide. 650
Éthylallylcyanamide 814
Éthylammélines 837
Éthylbenzamide 940
Éthylbromisatines 1048
Éthylbromisatoïde 1048
Éthylcrésylènedisulfo-urée 1383
Éthyl-p-crésylsulfo-urée. 1372
Éthylcyanamide 812
Éthylcyanéthine 297
Éthylène-dibenzamide. 941
Éthyldibenzylsulfo-urée 1362
Éthylène-dibenzoyl-anilide. . . . 1296
Éthylène-oxycyanoconine 303
Éthyloxamide 370
Éthylène oxamide 379
Éthylène-malonamide. 400
Éthylène-naphtyluréthane 1321
Éthyléne-sulfo-urée. 789
Éthylglycollamide 850
Éthylhydantoïne 687

Éthylhydrazinurée 621
Éthylidène-biuret 683
Éthylidène-naphtylhydrazine. . . 1433
Éthylidène-oxamide. 379
Éthylidène-propyluréthane . . . 468
Éthylidène-uréthane 465
Éthylindazol. 1423
Éthylisothioformanilide 1188
Éthylméthylindazol. 1424
Éthylphénylhydrazineglyoxal. . . 1427
Éthylphényloxamide 1229
Éthylphtalimide 1077
Éthylpropionyluréide 650
Éthylpyrrolazonaphtaline 1459
Éthylpyrrolazotoluène. 1458
Éthylpyrroldisazoditoluène . . . 1458
Éthylsalicylamide 1095
Éthylsemicarbazide. 621
Éthylsuccinimide. 415
Éthylsulfo-urée 780
Éthyltaurines 900
Éthylthiacétanilide 1214
Éthyluréthane 462
Eurhodines 1455

F

Fibrine du sang 1581
Fibrine végétale 1587
Fibrinogène (substance) 1540
Fibrinoplastique (substance). . . 1541
Fibroïne 1610
Formamide 206
Formanilide. 1182
Formo-p-bromanilide. 1185
Formomélamine 831
Formonaphtalide. 1269
Formonaphtalide β 1281
Formo-o-nitranilide. 1185
Formylamidodiphényle 1286
Formyldiphénylamide. 1186
Formyluréide 646
Fulminate d'argent. 263
Fulminate de mercure. 258
Fulminuramide. 273
Fumaramide. 426
Fumaranilide. 1247
Fumarimide. 427

G

Gélatine. 1606
— végétale. 1588
Gliadine. 1588
Globulines. 1536
Glucoprotalbumines. 1580
Glucoprotéines. 1482
Glutamine. 417
Glutarimide. 417
Gluten. 1559
Gluten-fibrine. 1587
Glutimide. 418
Glutine végétale. 1588
Glycinamide. 909
Glycol dicyanhydrique. 405
Glycoléthylamide. 852
Glycol-p-bromophénylamine. . . 1221
Glycollamide. 849
Glycolurile. 725
Glycollylamidodiphényle. 1287
Glycolylnaphtalide. 1284
Glycolylphénylsulfo-uréide. . . . 1385
Glycolylsulfo-urée. 794
Glycolyluréide. 685
Glyoxyldiuréide 722
Glyoxyluréide. 717
Guanine. 758
Guanylsulfo-urée. 785, 828
Guanylurée. 826

H

Hématine. 1600
— réduite. 1603
Hématocristalline. 1593
Hématoline. 1602
Hématoporphyrine. 1602
Hémialbumine. 1573
Hémine. 1604
Hémiprotéine. 1560
— 1572
Hémiprotéidine. 1573
Hémoglobine. 1593
— et acétylène. . . . 1596
— et acide cyanhydrique 1596
— oxyazotée. 1596
— oxycarbonée. . . . 1596

Hexyloctyluréide 652
Hexylœnanthyluréide 652
Hexylsulfo-urée 781
Hipparafine-éthylidène-dibenzamide 971
Hipparine 971
Hippuramide 963
Hydantoïne 685
Hydrazines 159, 1415
Hydrazines (combinaisons des acides acétoniques et aldéhydiques avec les) 1426
Hydraziniques (dérivés sulfoniques) 1428
Hydraziniques (dérivés sulfonés). 1428
Hydrazobenzol 1416
— (base dérivée de l') 1418
Hydrindine 1036
Hydrobibromomalonylurée 701
Hydrocyanoconine 300
Hydromellon 844
Hydropisine 1531
Hydroxylamide 393
Hydroxylbiuret 612, 683
Hydroxylurée 610
Hypoxanthine 765

I

Ichthyocolle 1606
Ichtidine 1619
Ichtine 1617
Ichtuline 1618
Imasatine 1045
Imides 126
Imide bromomaléique (mono) . . 430
— dibromomaléique 431
— chloromaléique 429
— dichloromaléique 429
— glutamique 418
— pimélique 423
— pyrolactique normal . . . 417
— succinique 410
Imidomalonamide 401
Imido-propionitrile 308
Indazol 1422
Indigo (emploi industriel de l') . . 1028
— (formation synthétique) . . 1014
— (constitution de l') 1033
Indigo (historique, origine, culture, préparation) . . . 1001
— purification 1004
Indigo blanc 999
— sulfate blanc 1000
Indigopurpurine 1032
— bromée 1033
Indigotine 1017
Indine 1034
Indirubine 1033
Indoïne 1066
Indoline 1065
Indols 1062, 1065, 1429
Indophénine 1049
Indoxyle 1068
Iodo-azobenzol 1398
Iodo-acétamide 236
Iodocyanéthine 296
Iodopropionamide 283
Iodosuccinimide 413
Iodoxycyanoconiine 305
Isamide 1045
Isatane 1053
Isathyde 1050
Isathydes chlorés, bromés, sulfurés 1051
Isatimide 1046
Isatine 1037
Isatine (dérivés ammoniacaux de l') 1043
Isatines (chlorées et bromées) . . 1042
Isatites 1041
Isatochlorine 1054
Isatone 1054
Isatopurpurine 1053
Isatosulfites 1047
Isindazol 1425
Isoalloxanates 735
Isoamylacétanilide 1209
Isoamylisocaproyluréide 652
Isoamyloxamide 378
Isoamylsulfo-urée 781
Isobutylacétamide 318
Isobutyronitrile 313
Isobutylvaléryluréide 651
Isochloroxaléthyline 375
Isocyanates 491
Isocyanate de benzyle 1319
Isocyanurates 508
Isoindol 1064
Isopropylsalicylamide 1096

Isopropylsulfo-urée. 780
Isosaccharanilide. 1262
Isosuccinodiméthylamide. 405
Isotrichloroglycéramide 873
Isovalérylcyanamide. 816
Isuret. 609
Isurétine. 609
Itaconanilide. 1253
Itaconanilide-pentanitré. 1253

K

Kétines. 1455

L

Lactaméthane. 858
Lactamide. 857
Lactéthylamide. 859
Lactimide. 860
Lactocyanamide. 816
Lactylurée. 688
Lactyluréide. 688
Laurinamide. 325
Lauronitrile. 325
Légumine. 1553
Légumine de Ritthausen. 1557
Leucine. 867
Leucyluréide. 690
Limacine. 1621

M

Malanilide. 1260
Maléinanilide. 1249
Malonanilide. 1234
Malononitrile. 401
Malonophénylamide. 1233
Malonylamide. 398
Malonylbiuret. 676
Malonyluréide. 665
Malyluréiques (dérivés bromés). . 697
Margaramide. 527
Matières albuminoïdes. 199
— — (hydratation des) 201
— collagènes. 1605
— protalbuminoïdes. . . . 1579
— syntoprotalbinoïdes. . . 1579
Mélam. 834
Mélamine. 830
Mélem. 834
Mellamide. 1082
Mellon. 844
Mercure-acétanilide. 1192
Mésaconamide. 434
Mésaconanilide. 1254
Mésitylphtalimide. 1310
Mésitylsulfo-urée. 1362
Mésoxalyluréide. 736
Métalbumine. 1531
Méthane-sulfanilide 1140
Méthémoglobine. 1599
Méthénylamidoxime. 609
Méthine-tricarbonitrile. 442
Méthoxylcyanoconiine. 304
Méthylacétanilide. 1207
Méthylacétoparabromanilide. . . 1208
Méthylacéturéide. 649
Méthylacétylnaphtalide. 1276
Méthylallantoïne. 725
Méthylalloxane. 739
O-Méthylamidobenzamide. 938
Méthylamméline. 836
Méthylbenzamide. 940
Méthylbromisatine. 1048
Méthylbromisatoïde. 1048
Méthylcyanamide. 812
Méthylcyanéthine. 297
Méthyldibenzylsulfo-urée. . . . 1361
Méthyldichlorindol. 1056
Méthyléthyloxamide. 376
Méthylformanilide. 1186
Méthylhydantoïne. 686
Méthylindazol. 1423
Méthylisatine. 1048
Méthylisatoïde. 1048
Méthyloxalyl-sulfo-urée. 793
Méthyloxamide. 568
Méthyloxycyanoconine. 303
Méthylphénylfumaride. 1247
Méthylphénylindol. 1430
Méthylphénylnaphtyl-sulfo-urée. . 1381
Méthylphényloxamide. 1229
Méthylphényltaurine. 1143
Méthylpropylacétamide 318
Méthylpyrroldisazodibenzol. . . . 1457
Méthylsalicylamide. 1095
Méthylsuccinimide. 415
Méthylsulfo-urée. 780

Méthyltaurine. 898
Méthyltaurocyamines 901
Méthylthiacétanilides. 1213
Méthyluréthane. 462
Métoxybenzoïque-sulfo-urée. . . . 1388
Monobromocyanéthine. 295
Monochloracétamide 231
Monophényloxamide 1228
Mono-uréide pyruvique 720
— — nitré . . . 720
Mucamide 882
Mucanilide 1262
Mucédine 1590
Mucine 1620
Mucus 1619
Murexanc 671, 672
Murexide 710, 713
Murexoïde. 714
Mycoprotéine 1622
Myosine. 1539
Myristinamide 326
Myristinanilide. 1218
Myristonitile 326

N

Naphtalides 1269, 1285
Naphtaline-disazobenzine 1457
Naphtylamidoazonaphtaline . . . 1413
Naphtylcarbimide 1320
Naphtylformiamide 1169
Naphtylhydrazines 1432
Naphtylphénylisobutylsulfo-urée . 1377
Naphtylsénévols. 1357
Naphtylsulfo-urées 1363
Naphtylsulfo-uréthane. 1358
Naphtylthiosinamine 1374
Naphtylurées 1324
— mono α et β 1324
Naphtyluréthane 1320
Nitranilides benzolsulfoniques . . 1141
Nitrilcs. . . 26, 29, 31, 35, 37, 113-124
Nitrile p-acétamido-α-toluylique . 980
— acétosalicylique 1100
— o-amido-o-toluylique . . . 984
— p-benzoylbenzoïque. . . . 1124
Nitriles bromolactiques 862
Nitrile camphorique 440
— carbamique 804
— chloro-nitro-malonique . . 401
Nitrile cinnamique 994
— p-diacétamido-α-toluylique. 981
— dioxyadipinique 881
— éthénylglycollique 922
— formique 211
— glutarique. 420
— glycollique (corps dérivant du). 855
— hydracrylique 862
Nitro-cinnamide 995
Nitrocrésyl-azo-acétophénone. . . 1435
Nitrocrésysénévol. 1356
Nitro-p-crésylsulfo-urée 1362
Nitrocrésylsulfo-urées. 1373
Nitrodiphénylsulfo-urée 1367
Nitro-isatine. 1040
Nitronaphtalide 1159
Nitrophénylbenzamides 1298
Nitrophényl-p-crésylsulfo-urée . . 1367
Nitrophényl-nitro-p-crésylsulfo-urée 1368
Nitrophénylsénévol 1354
Nitropyrotartranile 1212
Nitrosoacétanilide 1194
Nitrosodioxindol 1055
Nitrosoformanilide 1184
Nitroso-indazol. 1422
Nitroso-indoxyle 1069
Nitrile lactique. 860
— malonique. 401
— monobromopyruvique. . . 922
— oxalique. 396
— α-oxycaprylique 868
— phénylsuccinique. 1081
— propionique 285
— pyromucique. 872
— pyrotartrique 421
— pyrotartrique normal . . . 420
— pyruvique 921
— α-tolnylique 974
— trichlorolactique 861
Nitro-o-acétanilide 1166
Nitroacétonitrile 253
— (polymère) 276
Nitrobenzamide 934
Nitrobenzodiuréide. 1334
Nitrobenzylacétamide 1268
Nitrosalicylamide. 1101
Nitrosomalyluréide 671
Nitroso-oxanilides 1231
Nitrotyrosines 1113, 1117, 1118

O

Octylnonyluréide 652
Octylsulfo-urée 781
Œnanthamide 321
Œnanthodisulfo-urée 791
Œnanthonitrile 321
Oléamide 331
Osséine 1609
Oxacétylurée 691
Oxalane 657
Oxalantine 719
Oxaléine 4
Oxaléthyline 374
Oxalocarbamate d'éthyle 463
Oxalylallylcrésylsulfo-uréide . . . 1390
Oxalylallylphénylsulfo-uréide . . 1390
Oxalyl-allyl-sulfo-uréide 793
Oxalyl-diéthyl-nitrosohydrazine . . 380
Oxallyldiméthyl-hydrazine 379
Oxalyl-éthylhydrazine 380
Oxalylnaphtalide 1277
Oxalylthiosinamine 784, 793
Oxalylurée 660
Oxaluréide 660
Oxaluréthane 463
Oxamate d'allyle 388
— d'isoamyle 388
— d'isobutyle 388
— de propyle 387
Oxaméthane *et dérivés* 385
Oxanilamide 1228
Oxanilates 1224
Oxanilide 1229
Oxaluramide 657
Oxindol 977, 1066
— constitution 1070
Oxyazobenzols 1402
Oxyazoïques 1401
Oxy-azonaphtaline 1408
Oxyazophényltoluides 1407
P-Oxybenzamide 1107
M-Oxybenzanilide 1314
P-Oxybenzanilide 1315
Oxybenzonitrile 1106
Oxybiazobenzol 1405
Oxyguanine 761
Oxyhémoglobine 1597
Oxyphénylsulfo-urées . . . 1361, 1368
Oxyphtalanine 1311
Oxyprotéine 1565
Oxyprotéine-sulfonates 1569
Oxysulfocarbanilides 1368
Oxytrinitroalbumine 1518
Oxyurée 610

P

Palmitamide 327
Palmitonitrile 328
Pancréatine 1532
Paraglobuline 1541
Paralbumine 1532
Param 825
Paramide 1082
Pélargonamide 324
Pélargononitriles 324
Peptones 1560-1574
Perchlorotriméthylcyanidine . . . 249
Persélénìocyanogène 580
Persulfocyanogène 570
Phénéthylnaphtylsulfo-urée . . . 1369
Phénéthylphénylsulfo-urée 1369
Phénéthylsénévol 1355
Phénilsobutylcrésylsulfo-urée . . 1370
Phénilsobutylnaphthylsulfo-urée . 1370
Phénoldiazobenzol 1402
Phénylacétamide 972
Phénylacétanilide 1209
Phénylacétylnaphtalide 1276
Phénylallylsulfo-urée 1366
Phénylasparagine 1265
Phénylasparagine-dianilide . . . 1265
Phénylasparagine-phénylimide . . 1265
Phénylazométhylbenzoyles 1435
Phénylbenzinesulfazide 1460
Phénylbenzolsulfazide 1429
Phénylbenzylurée 1326
Phénylcaprylamide 1218
Phénylcarbamide 1321
Phénylcrotonylurée 1092
Phénylcyanamide 1345
Phénylcyanuramide 1347
Phényldibenzamide 1296
Phényldinaphtylurée 1329
Phénylènedisulfo-urées 1382
Phénylène-sulfo-urées 1378
Phénylène-urée 1331
Phényléthylnaphthylsulfo-urées . . 1376
Phényléthylsulfo-urée 1366

Phénylformamide. 1182
Phénylguanylsulfo-urée 1366
Phénylhydantoïne 688
Phénylhydrazine et biuret. . 1418-1419
— et uréthane . . . 1419
— et éther chloracétylacétique . . 1419
— et phénylsulfo-urée 1420
— et acétylacétone . 1420
— et benzylène-acétone 1420
— et aldéhyde gluco-o-coumarique . 1420
Phénylhydrazine (Action des acides bibasiques anhydres sur la) . . 1425
Phénylhydrazines alcooliques substituées 1421
Phénylhydrazine (Dérivés acides de la). 1421
Phénylhydrazine (Bases dérivées de la) 1429
Phénylhydrazine (Rapports entre le pyrrol et la). 1430
Phénylhydrazine (Sucres et) . . . 1429
Phénylhydrazine-chlorure-cyanuriques. 1417
Phénylhydrazine-sulfo-urée . . . 1359
Phénylactimide. 1258
Phénylnaphthylsulfo-urée 1375
Phényloctylsulfo-urée. 1367
Phényloxamide. 1228
Phényloxamido-isoquinoline . . 1127
Phényl-phénylène-glycine 1287
Phénylphtalimide. 1308
Phénylpyrotartrimide 1241
Phénylpyrrolazobenzol 1451
Phénylquinamide. 1316
Phénylsalicylsulfo-uréide 1387
Phénylsarcosine 981
Phénylsélénurée 1391
Phénylsénévol 1353
Phénylsorbamide. 1219
Phénylsuccinamide 1238
Phénylsuccinimide 1236
— nitré. 1237
Phénylsulfhydantoïne . . . 1385-1387
Phénylsulfo-acétyluréide. 1384
Phénylsulfocarbimide 1353
Phénylsulfosémicarbazide 1359
Phénylsulfo-urée 1359
Phénylsulfo-urée-métoxybenzoïque 1389
Phényltartrimide. 1262
Phénylurée 1321
Phtalanine. 1308
Phtalanines chlorée, bromée, iodée, nitrée 1308
Phtalimide. 1075
Phtalyldiphénylamine 1311
Picrylphénylhydrazine. 1425
Poliène 833
Polyazoïques. 1448
Polymères du trichloracétonitrile. 249
Propionamide 280
Propionitrile. 285
Propionitrile (sels du) 287
Propionoanilide. 1216
Propionobromamide. 282
Propylacétanilide. 1208
Propylbutyryluréide. 650
Propyluréthane. 463
Protalbine. 1579
Protalbinine 1579
Protalboringine. 1579
Protalbroséine. 1579
Protéines 1560
Protéine du blanc d'œuf. 1563
Protéine du sérum 1563
Protide 1565
Pseudoprotéine. 1563
Pseudosulfocyanogène. 570
Pseudoxanthine 764
Pyromucamide. 869
— diamide. 869
Pyromucanilide 1259
Pyromuco-éthylamide. 870
Pyrotartramide. 416
Pyrotartranile 1241
Pyrotartrimide. 416
Pyrrolazobenzol 1456
Pyrrolazodiméthylamidobenzol . . 1459
Pyrrolazonaphtalines. . . . 1458-1459
Pyrrolazotoluène 1458
Pyrroldisazobenzol 1456
Pyrroldisazodinaphtalines . . 1458-1459
Pyrroldisazoditoluène. 1458
Pyruvile. 729
Pyvurile. 729

Q

Quinanilide 1316

R

Roccelanilide 1246
Roshydrazine 1434

S

Saccharamide 881
Salicylamide. 1093
Salicylanilide 1312
Salicylimide 1099
Salicylonitranilide 1313
Salicylonitrile 1099
Salicylsulfo-uréide 1387
Salicyluréides aldéhydiques . . . 1335
Sarcine 765
Sébamide 424
Sébanilide. 1246
Sélénio-urée 801
Séléniure de cyanogène. 586
Sénévols. 552
Septodécylstéaryluréide 652
Série-indigotique. 997
Sérine. 1527
Sinamine 808, 813
Sodium-acétanilide 1192
Sorbamide. 337
Sorbanilide 1219
Spongine 1614
Stéarinamide. 329
Stéarinanilide 1219
Stéaronitride. 329
Subéramide 425
Subéranilide 1245
Substance fibrinoplastique. . . . 1581
Substance fibrinogène. 1581
Succinamide 402
Succinanile 1236
— (nitré) 1237
Succinanilide. 1239
Succinicyanimide 818
Succinimide 410
— (isom. du) 415
Succinocyamide. 817
Succino-dinitranilide 1239
Succinodinitronaphtile. 1278
Succino-octonitro-naphtalide . . . 1279
Succinonitrile 405
Succinotétranitro-naphtalide . . . 1279
Succiny-benzolsulfonamide. . . . 1131
Succinydiurée 659
Succinyluréide. 677
Sulfacétamide 239
Sulfacétonaphtalide 1270
Sulfamate de méthyle 891
Sulfaméthylane. 891
Sulfazide. 1460
Sulfisathyde 1051
Sulfo-carbamide 760
Sulfocarbanilide 1364
Sulfocarbimide oxybenzoïque. . . 935
Sulfocarbimides substitués. . . . 552
Sulfocarbonylamines 552
Sulfocyanates aromatiques. . . . 1352
Sulfocyanate de benzyle. 1355
Sulfocyanates métalliques 524
Sulfocyanates de naphtyles. . . . 1357
Sulfocyanate de phényle 1353
Sulfocyanoplatinites et sulfocyanoplatinates 545
Sulfocyanure d'arsenic. 582
— de phosphore. . . . 582
— de silicium 582
Sulfodicyanodiamidine. 828
Sulfohydantoïne 794
Sulfohydantoïne bromée. 796
— nitrosée. 796
Sulfo-urée. 768
Sulfo-urées arom. bisubstituées . 1363
Sulfo-urées comp. des aldéhydes . 790
Sulfo-urées composées d'alcools polyatomiques 789
Sulfo-urées bisubstituées 786
Sulfo-urées composées. 778
— monosubstituées. . . 778
Sulfo-urées tri et tétra-substituées. 788
— aromatiques. 1384
Sulfo-uréides à radicaux acides. . 792
Sulfo-uréides de radicaux à fonct. complexe 794
Sulfo-uréides de radicaux à fonction mixte 793
Sulfoxamide 580
Sulfure de cyanogène. 568
Sulfure sulfuré de cyanogène. . . 570
Syntonines. 1561

T

Tartramate d'éthyle. 880
Tartramides 878
Tatranile 1262
Tartranilide 1260
Tartronamide 876
Tartronyl-diuréide 714
Tartronylurée 702
Taurine. 894
Taurobétaine. 900
Taurocyamine 901
Tauroglycocyamine 901
Tétrabromo-dipropyloxamide. . . 377
Tétrabromo-o-azophénol. 1403
Tétracétylrosaniline. 1288
Tétrachloracétamide 234
Tétrachloracétanilide 1200
Tétracrésylmélamine. 1351
Tétraméthylmurexide. 714
Tétraméthylsuccinamide. . . . 404
Tétraméthylsulfamide. 892
Tétraoxéthylazobenzol 1405
Tétraoxyazobenzol 1405
Tétraphénylmélamine. 1351
Tétraphénylsuccinamide. 1240
Tétraphénylurée 1330
Tétrazoïque (nitrile de la dicyano-phénylhydrazine). 1451
Tétrazoïque (du stilbéne) 1451
Tétrazones 1451
Tétréthylsulfo-urée 989
Thapsianilide 1246
Thiacétamide 237
Thiacétanilide. 1211
Thiacétodibenzylamide 1214
Thioamméline 837
Thiocholestrophane. 793
Thiocuminamide 992
Thiodicyanodiamidine. 828
Thioformanilide 1187
Thioglycollamide. 854
Thiohydantoïne 794
Thionycyanide. 569
α-Thiophène sulfonanilide. . . . 1140
Thiophosphoranilide 1181
Thiosinamine 782
Thio-urée. 768
Thio-uréthane 473
Thioxamide. 380
Tissu élastique. 1613
Toluides 1269
Toluolazonaphtylamine 1414
Toluolsulfonanilides 1148
Toluylène-sulfazides et dérivés nitrés. 1461
Tolylamidoazonaphtaline 1413
Tolylhydrazines. 1431
Tolylnaphtyl-sulfo-urées. 1376
Triacétamide 229
Triacétodiamide 229
Triacétylformamide. 230
Triamido-azobenzol. 1404
Tribenzotétra-uréide 1334
Tribromacétyluréide. 647
Tribromo-anhydropyruvile. . . . 730
Tribromocyanéthine. 296
Tricarbimide. 506
Tricarboheximide 830
Trichloracétamide 233
Trichloracétanilide 1197
Trichloracéto-dinitranilide. . . . 1203
Trichloracétonitrile (dérivé méthylé du polymère du). 250
Trichloracétonitrile. 249
Trichloracétyléthylamide 234
Trichloracétyluréide. 648
Trichloréthylidène-diacétamide. . 240
Trichlorocyanéthine. 295
Trichlorolactyluréide. 689
Trichloroxycyanoconine. 304
Tridécylmyristyluréide 652
Triéthoxylacétonitrile. 354
Triéthylbiuret 683
Triéthyloxamide 376
Triéthylsulfo-urée 788
Triglycolamidodiuramide 647
Triisoamylurée. 627
Triméthyltaurine. 899
Trinitroacétonitrile. 278
Tripropioxyl-acétonitrile. 351
Trisuccinodiamide 404
Trithioacétanilide 1215
Triuréide dipyruvique 730

U

Uramile. 671-672
Urates 746
Urée . . . . 583 à 608

Urées des alcools polyat. et des aldéhydes 650
Urée et acide trichlorolactique . . 694
Urées acétoniques 732
Urées aldéhydiques. 1333
Urées aromatiques. 1317
Urées composées. 613
Urée sulfo-phosphorée 777
Urée sulfurée 768
Uréides 141, 634, 645, 653, 716
Uréides aromatiques 1336
Uréides non classés. 739
Uréides pyruviques condensés . . 731
Uréthane 460
Uréthane (comb. avec les aldéhydes aromatiques). 469
Uréthylane 460

V

Valéracétonitrile 316
Valéramides. 313
Valéranilide 1217
Valéronitriles 315
Valérylène-uréthane 468
Valéryluréide 651
Violantine. 672
Vitellines 1537

X

Xanthine 761
Xanthinine 675
Xanthogénamides. 476
Xylyldiphénylamide. 1305
Xylylurée 1323

Z

Zéine 1590
Zymose de Taddéi. 1587

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE



16304. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.